

RESULT LIST

2 results found in the Worldwide database for:

JP2002341598 (priority or application number or publication number)

(Results are sorted by date of upload in database)

1 CHAMFERING DEVICE FOR METAL BELT RING

Inventor: KOGA SHIGERU

Applicant: HONDA MOTOR CO LTD

EC:

IPC: **B24B9/00; B24B21/00; B24B9/00** (+3)Publication info: **JP2004174629** - 2004-06-24**2 TONER, METHOD FOR FORMING IMAGE AND PROCESS CARTRIDGE**Inventor: MATSUNAGA SATOSHI; YOSHIKAWA JUNKO; Applicant: CANON KK
(+1)

EC:

IPC: **G03G9/08; G03G9/087; G03G9/097** (+6)Publication info: **JP2002341598** - 2002-11-27

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

TONER, METHOD FOR FORMING IMAGE AND PROCESS CARTRIDGE

Patent number: JP2002341598
Publication date: 2002-11-27
Inventor: MATSUNAGA SATOSHI; YOSHIKAWA JUNKO;
KASHIWABARA RYOTA
Applicant: CANON KK
Classification:
- international: G03G9/08; G03G9/087; G03G9/097; G03G9/08;
G03G9/087; G03G9/097; (IPC1-7): G03G9/097;
G03G9/08; G03G9/087
- european:
Application number: JP20020072163 20020315
Priority number(s): JP20020072163 20020315; JP20010073481 20010315

Report a data error here

Abstract of JP2002341598

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a toner in which fog, electrification stability, environmental dependence of electrification and rising characteristics for electrification are improved. **SOLUTION:** The toner having inorganic fine powder and toner particles containing at least a binder resin, a coloring agent and wax has the following features. (a) The toner contains a sulfur-containing polymer. (b) The dielectric loss tangent ($\tan\delta$) of the toner measured at 100 kHz frequency shows the maximum in the region from 100 to 125 deg.C and the maximum ranges from 2.5×10^{-2} to 8.0×10^{-2} .

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-341598

(P2002-341598A)

(43) 公開日 平成14年11月27日 (2002. 11. 27)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
G 0 3 G 9/097		C 0 3 G 9/08	2 H 0 0 6
9/08			3 6 5
	3 6 5		3 7 4
	3 7 4		3 4 6
9/087			3 3 1
審査請求 未請求 請求項の数46 O L (全 32 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2002-72163(P2002-72163)	(71)出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22)出願日	平成14年3月15日(2002.3.15)	(72)発明者	松永 聡 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2001-73481(P2001-73481)	(72)発明者	吉川 潤子 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(32)優先日	平成13年3月15日(2001.3.15)	(74)代理人	100090538 弁理士 西山 恵三 (外1名)
(33)優先権主張国	日本(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー、画像形成方法及びプロセスカートリッジ

(57) 【要約】

【課題】 カブリ、帯電安定性、帯電の環境依存性及び帯電の立ち上がり特性が改善されたトナーを提供するものである。

【解決手段】 結着樹脂、着色剤及びワックスを少なくとも含有するトナー粒子及び無機微粉体を有するトナーにおいて、(a) 該トナーが、含イオウ重合体を含有し、(b) 該トナーの周波数100kHzで測定した誘電正接(tanδ)が、温度100乃至125℃の領域に極大値を有し、その極大値が 2.5×10^{-2} 乃至 8.0×10^{-2} であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂、着色剤及びワックスを少なくとも含有するトナー粒子及び無機微粉体を有するトナーであって、(a)該トナーが、含イオウ重合体を含有し、(b)該トナーの周波数100kHzで測定した誘電正接($\tan \delta$)が、温度100乃至130℃の領域に極大値を有し、その極大値が 2.5×10^{-2} 乃至 8.0×10^{-2} であることを特徴とするトナー。

【請求項2】 該含イオウ重合体が、スルホン酸基を有する重合体であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 該含イオウ重合体が、アクリルアミドスルホン酸誘導体モノマーを構成成分として含有する重合体であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項4】 該含イオウ重合体が、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸モノマーを構成成分として含有する重合体であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項5】 該含イオウ重合体が荷電制御剤であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のトナー。

【請求項6】 該トナーが、含イオウ重合体を結着樹脂100質量部に対して0.01乃至20質量部含有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のトナー。

【請求項7】 該トナーが、含イオウ重合体を結着樹脂100質量部に対して0.5乃至5質量部含有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のトナー。

【請求項8】 該含イオウ重合体の重量平均分子量(Mw)が、2000乃至20万であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載のトナー。

【請求項9】 該含イオウ重合体の重量平均分子量(Mw)が、17000乃至10万であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載のトナー。

【請求項10】 該含イオウ重合体のガラス転移温度(Tg)が、30乃至120℃であることを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載のトナー。

【請求項11】 該含イオウ重合体のガラス転移温度(Tg)が、50乃至100℃であることを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載のトナー。

【請求項12】 該トナーの周波数100kHzで測定したときに温度100乃至130℃の領域に誘電正接($\tan \delta$)の極大値が存在し、その極大値が誘電正接($\tan \delta$)の極大値が 3.0×10^{-2} 乃至 7.0×10^{-2} であることを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載のトナー。

【請求項13】 該トナーの酸価が、1乃至40mg KOH/gであることを特徴とする請求項1乃至12のいずれかに記載のトナー。

【請求項14】 該トナーの酸価が、10乃至20mg KOH/gであることを特徴とする請求項1乃至12のいずれかに記載のトナー。

【請求項15】 該トナーの結着樹脂が、結着樹脂を基準にして1乃至50質量%のテトラヒドロフラン(THF)不溶分を含有していることを特徴とする請求項1乃至14のいずれかに記載のトナー。

【請求項16】 該トナーの結着樹脂が、結着樹脂を基準にして10乃至30質量%のテトラヒドロフラン(THF)不溶分を含有していることを特徴とする請求項1乃至14のいずれかに記載のトナー。

【請求項17】 該トナーの結着樹脂の酸価が、1乃至40mg KOH/gであることを特徴とする請求項1乃至16のいずれかに記載のトナー。

【請求項18】 該トナーの結着樹脂が、ポリエステルを50質量%以上含有することを特徴とする請求項1乃至17のいずれかに記載のトナー。

【請求項19】 該トナーの結着樹脂が、ポリエステルを70質量%以上含有することを特徴とする請求項1乃至17のいずれかに記載のトナー。

【請求項20】 該トナーの結着樹脂がポリエステルであり、THF可溶分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定によるクロマトグラムにおいて、分子量2000乃至15000の領域にピークを有し、分子量10万以上乃至1000万未満の成分を0.5乃至15質量%含有することを特徴とする請求項1乃至19のいずれかに記載のトナー。

【請求項21】 該トナーの結着樹脂がポリエステルであり、THF可溶分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定によるクロマトグラムにおいて、分子量6000乃至1万の領域にピークを有し、分子量10万以上乃至1000万未満の成分を2乃至10質量%含有することを特徴とする請求項1乃至19のいずれかに記載のトナー。

【請求項22】 該トナーの結着樹脂がビニル系重合体であり、THF可溶分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定によるクロマトグラムにおいて、分子量3000乃至3万の領域にピークを有し、分子量20万乃至150万の領域にサブピーク及び/又はショルダーを有することを特徴とする請求項1乃至19のいずれかに記載のトナー。

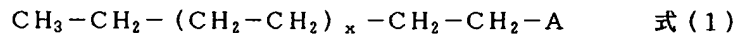
【請求項23】 該トナーの結着樹脂がビニル系重合体であり、THF可溶分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定によるクロマトグラムにおいて、分子量7000乃至25000の領域にピークを有し、分子量30万乃至120万の領域にサブピーク及び/又はショルダーを有することを特徴とする請求項1乃至19のいずれかに記載のトナー。

【請求項24】 該トナーの結着樹脂がビニル系重合体であり、THF可溶分が、ゲルパーミエーションクロマ

トグラフィー (GPC) 測定によるクロマトグラムにおいて、分子量9000乃至2万の領域にピークを有し、分子量40万乃至100万の領域にサブピーク及び/又はショルダーを有することを特徴とする請求項1乃至19のいずれかに記載のトナー。

【請求項25】 該トナーが、有機アルミニウム化合物及び有機鉄化合物からなるグループより選ばれる荷電制御剤を含有することを特徴とする請求項1乃至24のいずれかに記載のトナー。

【請求項26】 該トナーに含有されるワックスが、分子量300乃至20000にメインピークを有し、比 (Mw/Mn) が1.0乃至2.0であることを特徴とする請求項1乃至25のいずれかに記載のトナー。



(式中、Aは、水酸基及びカルボキシル基からなるグループより選ばれる官能基を表し、xは20乃至60の整数を表す。)

【請求項30】 該トナーに含有されるワックスが、酸変性ポリエチレンワックス及び酸変性ポリプロピレンワックスからなるグループより選ばれるワックスであり、1乃至20mg KOH/gの酸価を有することを特徴とする請求項1乃至27のいずれかに記載のトナー。

【請求項31】 該トナーに含有されるワックスが、示差走査熱量計 (DSC) の昇温時の測定において、温度70乃至150℃の領域に少なくとも1個の吸熱ピークを有することを特徴とする請求項1乃至30のいずれかに記載のトナー。

【請求項32】 該トナーに含有されるワックスが、示差走査熱量計 (DSC) の昇温時の測定において、温度80乃至110℃の領域に少なくとも1個の吸熱ピークを有することを特徴とする請求項1乃至30のいずれかに記載のトナー。

【請求項33】 該トナーに異なるワックスが少なくとも2種含有され、分子量300乃至20000にメインピークを有し、比 (Mw/Mn) が1.2乃至2.5であることを特徴とする請求項1乃至32のいずれかに記載のトナー。

【請求項34】 該トナーに異なるワックスが少なくとも2種含有され、分子量400乃至5000にメインピークを有し、比 (Mw/Mn) が2乃至10であることを特徴とする請求項1乃至32のいずれかに記載のトナー。

【請求項35】 該トナーにおいて、下記式(2)で表せる円形度(a)が0.950以上の粒子を個数基準で55乃至90%含有することを特徴とする請求項1乃至34のいずれかに記載のトナー。

$$\text{円形度}(a) = L_0/L \quad \text{式(2)}$$

(式中、 L_0 は粒子像と同じ投影面積を有する円の周囲長を示し、 L は粒子像の周囲長を示す。)

【請求項36】 該トナーにおいて、円形度(a) =

【請求項27】 該トナーに含有されるワックスが、分子量700乃至5000にメインピークを有し、比 (Mw/Mn) が1.2乃至1.5であることを特徴とする請求項1乃至25のいずれかに記載のトナー。

【請求項28】 該トナーに含有されるワックスが、炭化水素系ワックス、ポリエチレン系ワックス及びポリプロピレン系ワックスからなるグループより選ばれるワックスであることを特徴とする請求項1乃至27のいずれかに記載のトナー。

【請求項29】 該トナーに含有されるワックスが、式(1)で表せる構造を有する成分を含有する請求項1乃至27のいずれかに記載のトナー。

0.950以上の粒子を個数基準で60乃至80%含有することを特徴とする請求項35に記載のトナー。

【請求項37】 該トナーは重量平均径が4乃至12 μm であり、トナーの粒度分布において、粒径10.1 μm 以上の粒子を70体積%以下含有することを特徴とする請求項1乃至36のいずれかに記載のトナー。

【請求項38】 該トナーは重量平均径が5.5乃至8 μm であり、トナーの粒度分布において、粒径10.1 μm 以上の粒子を20体積%以下含有することを特徴とする請求項1乃至36のいずれかに記載のトナー。

【請求項39】 該トナーが、BET比表面積が30 m^2/g 以上である無機微粉体を外添されていることを特徴とする請求項1乃至38のいずれかに記載のトナー。

【請求項40】 該トナーが、BET比表面積が20 m^2/g 以上である表面処理された無機微粉体を外添していることを特徴とする請求項1乃至38のいずれかに記載のトナー。

【請求項41】 該トナーが、メタノールウェットピリティーが30%以上の無機微粉体を外添していることを特徴とする請求項1乃至38のいずれかに記載のトナー。

【請求項42】 該トナーが、メタノールウェットピリティーが50%以上の無機微粉体を外添していることを特徴とする請求項1乃至38のいずれかに記載のトナー。

【請求項43】 (I) 像担持体に担持されている静電荷像を負摩擦帯電性トナーにより現像してトナー画像を形成する現像工程；

(II) 該像担持体上に形成されたトナー画像が中間転写体を介して、または介さずに記録材に転写する転写工程；及び

(III) 該記録材に転写されたトナー画像を該記録材に加熱定着する定着工程；を有する画像形成方法であって、

該トナーは、結着樹脂、着色剤及びワックスを少なくとも含有するトナー粒子及び無機微粉体を有するトナーで

あって、(a)該トナーが、含イオウ重合体を含有し、
(b)該トナーの周波数100kHzで測定した誘電正接($\tan \delta$)が、温度100乃至130℃の領域に極大値が存在し、その極大値が 2.5×10^{-2} 乃至 8.0×10^{-2} であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項44】 該トナーが、請求項2乃至42のいずれか1項に記載のトナーであることを特徴とする画像形成方法。

【請求項45】 像担持体上に形成された静電潜像にトナーを転移させて可視化してトナー像を形成させ、該トナー像を記録材に転写させることにより画像を形成する画像形成装置に用いられ、同装置から着脱可能に構成されているプロセスカートリッジであって、

像担持体と、前記像担持体を帯電させる帯電手段と、前記像担持体上に静電潜像を形成させる潜像形成手段と、前記トナー像を記録材に転写させる転写手段と、前記トナー像が転写された後に前記感光体上に残留したトナーを除去するクリーニング手段と、から選ばれる少なくとも1つの手段が、前記像担持体上に形成された前記静電潜像をトナーにより現像してトナー像を形成させる現像手段と一体に支持され、

該トナーは、結着樹脂、着色剤及びワックスを少なくとも含有するトナー粒子及び無機微粉体を有するトナーであって、(a)該トナーが、含イオウ重合体を含有し、
(b)該トナーの周波数100kHzで測定した誘電正接($\tan \delta$)が、温度100乃至130℃の領域に極大値が存在し、その極大値が 2.5×10^{-2} 乃至 8.0×10^{-2} であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項46】 該トナーが、請求項2乃至42のいずれか1項に記載のトナーであることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法、トナージェット方式記録法などを利用した記録方法に用いられるトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真法は、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に静電荷像を形成し、次いで該静電荷像をトナーにより現像し、必要に応じて紙の如き転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧或いは溶剤蒸気により定着し、トナー画像を得るものである。

【0003】これらの電子写真法等に適用される現像方法としては、大別して乾式現像法と湿式現像法とがある。前者は、さらに二成分系現像剤を用いる方法と一成分系現像剤を用いる方法に分けられる。

【0004】これら乾式現像法に適用するトナーとしては、例えば、結着樹脂中に着色剤を分散させたものを5

～15 μ m程度に微粉碎した粒子がトナーとして用いられている。一成分系現像剤である磁性トナーとしては、着色剤として磁性体微粒子を含有させたものが用いられている。また、二成分系現像剤では、着色剤としてカーボンブラック、顔料等を含有させたトナー及び鉄粉または磁性フェライト粒子の如きキャリア粒子を混合して用いられる。

【0005】トナー粒子に電荷を付与するには、荷電制御剤として染料、顔料あるいは高分子化合物を添加しており、正帯電性荷電制御剤としては例えば、ニグロシン染料、アジン系染料、銅フタロシアニン顔料、4級アンモニウム塩等が使用されており、負帯電性荷電制御剤としてはモノアゾ染料の有機金属化合物、サリチル酸、ナフトエ酸、ジカルボン酸の有機金属化合物、スルホン酸基を有する重合体である荷電制御樹脂が添加されているが、これらの荷電制御剤を添加するだけでトナーの画像濃度あるいはカブリ等の現像特性が全て改善されるわけではない。

【0006】トナーの現像特性とトナーの誘電正接($\tan \delta$)は密接に関係すると考えられているが、これは含イオウ重合体を含有するトナーにおいても同様である。

【0007】トナーのカブリ等を低減することを目的として、特開平6-118700号公報には、高温域での $\tan \delta$ のピーク値と常温域での $\tan \delta$ との比を規定したトナーが開示されているが、含イオウ重合体を含有するトナーにおいては必ずしも改善されるわけではない。

【0008】トナーの画像濃度安定性及び帯電特性を改良したトナー用バインダーとして、特開平7-191496号公報には、誘電正接($\tan \delta$)を規定したスチレン-アクリル系樹脂が開示されているが、含イオウ重合体を含有するトナーに使用した場合には必ずしも改善されるわけではない。

【0009】適正な画像濃度を示すトナーとして、特許2596563号公報には、誘電正接($\tan \delta$)が特定の範囲にあるトナーが開示されているが、含イオウ重合体を含有するトナーの場合には必ずしも改善されるわけではない。

【0010】カブリを低減するトナーとして、特開平11-295923号公報には、誘電正接($\tan \delta$)が特定の数値以下になるトナーが開示されているが、含イオウ重合体を含有するトナーの場合には必ずしも改善されるわけではない。

【0011】トナーに安定した帯電特性を付与するために、特開昭63-184762号公報には、特定のアクリルアミドスルホン酸モノマーを共重合した重合体を含有するトナーが開示されているが、トナーの誘電正接が必ずしも本発明のトナーに好適な範囲にあるわけではない。

【0012】帯電安定性に優れ、環境依存性が少ないトナーを提供するために、特開2000-56518号公報には、特定のガラス転移温度を有するスルホン酸基含有（メタ）アクリルアミド共重合体を荷電制御樹脂として含有するトナーが開示されているが、トナーの誘電正接が必ずしも本発明のトナーに好適な範囲にあるわけではない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の如き問題点を解決したトナーを提供するものである。

【0014】より詳しくは、本発明の目的は、カブリ、帯電安定性、帯電の環境依存性及び帯電の立ち上がり特性が改善されたトナー、画像形成方法及びプロセスカートリッジを提供するものである。

【0015】本発明の目的は、カブリが少なく、帯電安定性に優れ、かつ良好な定着性及び耐高温オフセット性を両立したトナー、画像形成方法及びプロセスカートリッジを提供するものである。

【0016】本発明の目的は、定着器の加熱方式によらず定着部材及びクリーニング部材に対して良好なオフセット防止効果を示すトナー、画像形成方法及びプロセスカートリッジを提供するものである。

【0017】本発明の目的は、トナーの結着樹脂への分散性が良好であり、環境によらずトナーの初期帯電立ち上がり特性に優れた含イオウ重合体を含有するトナー、画像形成方法及びプロセスカートリッジを提供するものである。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明は、結着樹脂、着色剤及びワックスを少なくとも含有するトナー粒子及び無機微粉体を有するトナーにおいて、(a)該トナーが、含イオウ重合体を含有し、(b)該トナーの周波数100kHzで測定した誘電正接($\tan \delta$)が、温度100乃至125℃の領域に極大値を有し、その極大値が 2.5×10^{-2} 乃至 8.0×10^{-2} であることを特徴とするトナーに関する。

【0019】また、本発明は、(I)像担持体に担持されている静電荷像を負摩擦帯電性トナーにより現像してトナー画像を形成する現像工程；

(II)該像担持体上に形成されたトナー画像が中間転写体を介して、または介さずに記録材に転写する転写工程；及び

(III)該記録材に転写されたトナー画像を該記録材に加熱定着する定着工程；を有する画像形成方法であって、該トナーは、結着樹脂、着色剤及びワックスを少なくとも含有するトナー粒子及び無機微粉体を有するトナーであって、(a)該トナーが、含イオウ重合体を含有し、(b)該トナーの周波数100kHzで測定した誘電正接($\tan \delta$)が、温度100乃至125℃の領域に極大値を有し、その極大値が 2.5×10^{-2} 乃至 8.0×10^{-2} であることを特徴とする画像形成方法に関する。

0 $\times 10^{-2}$ であることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0020】さらに、本発明は、像担持体上に形成された静電潜像にトナーを転移させて可視化してトナー像を形成させ、該トナー像を記録材に転写させることにより画像を形成する画像形成装置に用いられ、同装置から着脱可能に構成されているプロセスカートリッジであって、像担持体と、前記像担持体を帯電させる帯電手段と、前記像担持体上に静電潜像を形成させる潜像形成手段と、前記トナー像を記録材に転写させる転写手段と、前記トナー像が転写された後に前記像担持体上に残留したトナーを除去するクリーニング手段と、から選ばれる少なくとも1つの手段が、前記像担持体上に形成された前記静電潜像をトナーにより現像してトナー像を形成させる現像手段と一体に支持され、前記トナーが、上記構成のトナーであることを特徴とするプロセスカートリッジに関する。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明者らは、含イオウ重合体を含有するトナーにおいて、トナーの誘電正接が特定の範囲にあるときに、トナーの帯電安定性、帯電の立ち上がり及びカブリが改善され、かつ定着性及び耐高温オフセット性が改善されることを見出した。

【0022】以下、本発明のトナーについて説明する。

【0023】本発明のトナーにおいて、含イオウ重合体は主に荷電制御剤として添加されるが、トナーに含有される着色剤（特に、磁性体）及び／又はワックスの分散状態を、本発明のトナーに好適な誘電正接を達成できる様に制御する効果も有する。含イオウ重合体としては、スルホン酸基を有する重合体であればよいが、好ましくはアクリルアミドスルホン酸誘導体モノマーを構成成分として含有するものであり、更に好ましくは2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸モノマーを構成成分として含有する重合体である場合であり、この場合には、着色剤（特に、磁性体）あるいはワックスの分散状態を制御する効果を、より効率的に発揮することができる。

【0024】本発明のトナーは含イオウ重合体を結着樹脂100質量部に対して0.01乃至20質量部含有していることが好ましく、より好ましくは0.5乃至5質量部含有する場合であり、更に好ましくは0.7乃至2質量部含有する場合である。また本発明のトナーは、含イオウ重合体に由来するイオウ原子を20ppm乃至5質量%含有するものであり、好ましくは50ppm乃至1質量%含有する場合であり、更に好ましくは100ppm乃至0.5質量%含有する場合である。含イオウ重合体の含有量が結着樹脂に対して0.01質量部未満である場合、イオウ原子の含有量がトナーに対して20ppm未満となる場合、含イオウ重合体の含有量が結着樹脂に対して20質量部超である場合、或いはイオウ原子

の含有量がトナーに対して5質量%超である場合のいずれの場合においても、荷電制御剤としてトナーの摩擦帯電を制御する効果が期待できないばかりでなく、着色剤（特に、磁性体）あるいはワックスの分散状態を制御する効果も期待できない。

【0025】本発明のトナーにおいて、含イオウ重合体の重量平均分子量（Mw）は2000乃至20万であれば良いが、好ましくは17000乃至10万となる場合であり、更に好ましくは27000乃至5万となる場合である。含イオウ重合体の重量平均分子量（Mw）が2000未満となる場合及び20万超となる場合のいずれにおいても着色剤（特に、磁性体）あるいはワックスの分散状態を制御する効果も期待できない。

【0026】本発明のトナーにおいて、含イオウ重合体のガラス転移温度（Tg）は30乃至120℃となれば良いが、好ましくは50乃至100℃となる場合であり、更に好ましくは75乃至95℃となる場合である。含イオウ重合体のガラス転移温度（Tg）が30℃未満となる場合及び120℃超となる場合のいずれにおいても、着色剤（特に、磁性体）あるいはワックスの分散状態を制御する効果も期待できない。

【0027】本発明のトナーにおいて、含イオウ重合体としては、i）芳香族ビニルモノマー及び／又は（メタ）アクリル酸エステルモノマーを主成分とし、含イオウモノマーを含有するランダム共重合体、ii）式（3）で表せるブロック共重合体、iii）式（3）で表されるブロック共重合体とポリエステルとの反応生成物を挙げることができる。

【0028】式（3）：

R-X

（式中、Rは芳香族ビニルモノマー及び（メタ）アクリル酸エステルモノマーを主成分とする高分子ブロックであり、Xはスルホン酸基を有するモノマーを構成成分として含有する高分子ブロックを示す）。

【0029】芳香族ビニルモノマー及び（メタ）アクリル酸エステルモノマーを主成分とする高分子化合物、及び式（3）におけるRで表せる高分子ブロックは、芳香族ビニルモノマー及び（メタ）アクリル酸エステルモノマーを主成分とする高分子化合物であり、芳香族ビニルモノマーとしてはスチレンが好ましく、（メタ）アクリル酸エステルモノマーはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリの如きアクリル酸エステルモノマーが好ましく、スチレン及びアクリル酸2-エチルヘキシルを重合して得られる共重合体またはスチレン及びアクリル酸（n）ブチルを重合して得られる共重合体であることが特に好ましく、またカルボン酸基またはリン酸基を有するモノマーを用いることもできる。この場合には、スチレンモノマーを60乃至90

質量%、好ましくは65乃至85質量%、より好ましくは70乃至80質量%含有し、アクリル酸2-エチルヘキシルモノマーまたはアクリル酸（n）ブチルモノマーを5乃至25質量%、好ましくは7乃至22質量%、より好ましくは10乃至20質量%含有するものである。スチレンモノマーの含有量が60質量%未満となり（メタ）アクリル酸エステルモノマーの含有量が25質量%超となる場合及びスチレンモノマーの含有量が90質量%超となり（メタ）アクリル酸エステルモノマーの含有量が5質量%未満となるいずれの場合においても、結着樹脂への均一な分散が阻害される場合があり好ましくない。

【0030】本発明のトナーにおいて、式（3）で表せる高分子化合物は、ポリエステルとの反応生成物を形成することでもできる。ポリエステルとの反応生成物とは、例えば、a）不飽和ポリエステルと前記した芳香族ビニルモノマー、（メタ）アクリル酸エステルモノマーあるいはカルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基を置換基として有するモノマー等が付加重合することで生成する高分子化合物、b）ポリエステルの水酸基と式（3）で表せる高分子化合物のカルボン酸基、スルホン酸基あるいはリン酸基とのエステル化で生成する高分子化合物、c）式（3）で表せる高分子化合物に水酸基を有するモノマーが共重合している場合には、ポリエステルのカルボン酸基と高分子化合物の水酸基とのエステル化により生成する高分子化合物のことであり、これらa）～c）の混合物であっても良い。荷電制御剤を構成する高分子化合物は、このポリエステルとの反応生成物を1乃至98質量%含有することができる。

【0031】本発明のトナーにおいて、式（3）で表せる高分子化合物は、Rで表せる高分子ブロックを形成するモノマーとXで表せる高分子ブロックを形成するモノマーが質量比で90：10乃至50：50で重合して得られるものであることが好ましく、より好ましくは質量比で85：15乃至55：45で重合しているものであり、更に好ましくは質量比で80：20乃至60：40で重合しているものである。もし、Rで表せる高分子ブロックを形成するモノマーが90質量%超となる場合にはトナーに十分な摩擦帯電能を付与しにくく、50質量%未満となる場合にはトナーの結着樹脂への分散が不均一となる傾向があり好ましくない。

【0032】本発明のトナーにおいて、含イオウ重合体は種々の重合方法により製造可能であるが、好ましい重合法としては重合溶媒を使用しないか、もしくは少量の重合溶媒を使用する塊状重合法あるいは溶液重合法で製造する場合である。この場合、反応溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、プロパノン、2-ブタノン、ジオキサンを使用することができ、これらの溶媒を混合して使用する場合にはメタノール、2-ブタノン及び2-プロパノールを質量

比で2:1:1乃至1:5:5で混合することが好ましい。重合開始剤としては、 α -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、クミルパービバレート、 α -ブチルパーオキシラウレート、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ジ- α -ブチルパーオキシド、 α -ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、4, 4'-アゾビス-4-シアノバレリクアシッド、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、1, 1'-ジ(α -ブチルパーオキシ)3-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(α -ブチルパーオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1'-ジ(α -ブチルパーオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(α -ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 4-ビス(α -ブチルパーオキシカルボニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(α -ブチルパーオキシ)オクタン、 n -ブチル-4, 4-ビス(α -ブチルパーオキシ)バリレート、2, 2-ビス(α -ブチルパーオキシ)ブタン、1, 3-ビス(α -ブチルパーオキシ-イソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(α -ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(α -ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ジ- α -ブチルジパーオキシイソフタレート、2, 2-ビス(4, 4-ジ- α -ブチルパーオキシシクロヘキシル)アロバン、ジ- α -ブチルパーオキシ α -メチルサクシネート、ジ- α -ブチルパーオキシジメチルグルタレート、ジ- α -ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ- α -ブチルパーオキシアゼラート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(α -ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジエチレングリコール-ビス(α -ブチルパーオキシカーボネート)、ジ- α -ブチルパーオキシトリメチルアジペート、トリス(α -ブチルパーオキシ)トリアジン、ビニルトリス(α -ブチルパーオキシ)シランが挙げられ、これらが単独あるいは併用して使用できるが、好ましくは2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、4, 4'-アゾビス-4-シアノバレリクアシッド、1, 1'-ジ(α -ブチルパーオキシ)3-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(α -ブチルパーオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンを単独あるいは併用して使用することであり、含イオウ重合体の分子量を本発明のトナーに好適な範囲に調整することができ、未反応モノマーを減少させ重合添加率を挙げることができる点で好ましい。

【0033】また、式(3)で表せる高分子化合物は、

共重合するモノマー種、組成比あるいは重合溶媒を適宜選択し、重合系にモノマーを連続的に供給してモノマーの共重合反応性の差を利用して高分子鎖中に同一種のモノマーが局在化する状態(本発明ではこれも高分子ブロックとする)を形成するか、または分子中に半減期温度の異なる過酸化基もしくはアゾ基を2個以上有する重合開始剤を使用して重合するモノマー組成及び重合温度を変えることにより製造することが可能である。前者の製造法はR及びXで表せる高分子ブロックの組成が重合反応の進行に伴って連続的に変化し、トナーの結着樹脂への分散性及び現像性に影響する可能性もあるが実用的には問題がなく、後者の製造法では、R及びXで表せる高分子ブロックの組成の変化が相対的に少ない点では好ましい。

【0034】本発明のトナーの周波数100kHzで測定した誘電正接($\tan \delta$)は、温度100℃未満の領域には極大値を有さず、温度100乃至130℃の領域に極大値が存在し、その極大値は 2.5×10^{-2} 乃至 8.0×10^{-2} であればよいが、好ましくは極大値が 3.0×10^{-2} 乃至 7.0×10^{-2} となる場合であり、更に好ましくは極大値が 3.5×10^{-2} 乃至 6.0×10^{-2} 、特に好ましくは 3.5×10^{-2} 乃至 5.7×10^{-2} となる場合である。トナーの周波数100kHzで測定した誘電正接($\tan \delta$)の極大値が 2.5×10^{-2} 未満、或いは 8.0×10^{-2} 超となる場合のいずれにおいてもトナーの帯電安定性が損なわれることに起因する、耐久による画像濃度低下、カブリ等が生じる場合があり好ましくない。

【0035】一方、本発明者らの検討によれば、含イオウ重合体を含有するトナーにおいて、帯電の安定性と環境依存性、帯電の立ち上がりを改善し、かつ定着器の加熱方式によらずオフセットによる定着部材の汚染を発生させないためには、トナーの低温定着性及び耐高温オフセット性を改良するだけでは不十分であり、定着部材に対するトナーの離型性を向上させることが、従来のトナーより重要になることが判った。

【0036】従来は、トナーのオフセット現象を改良することとトナーの定着性を改良することは同一視されてきたが、結着樹脂、トナーに含有されるワックス等の離型剤の改良による定着性向上に付随する形のオフセット改良では限界があり、不十分である。

【0037】さらに、定着部材やクリーニング部材の離型性が向上してもトナーの離型性が不十分である場合には、これらの使用初期の段階では充分なオフセット防止効果が期待できても長期間使用した場合には各部材の経時劣化を生じ、最終的にはオフセットが発生する場合がある。

【0038】従来、トナーの結着樹脂がクロロホルム、THF等の有機溶媒に対する不溶分を含有することはトナーの耐ホットオフセット性改良の観点で提案されてい

るが、この様なトナーであっても経年劣化した定着部材やクリーニング部材に対しては充分なオフセット防止効果を発揮しない場合がある。また、トナーは離型性を付与する目的でワックスを含有させる場合があるが、経時劣化した定着部材やクリーニング部材に対して充分なオフセット防止効果を維持するために多量のワックスを含有させた場合には、トナーの現像性すなわち、耐久による画像濃度の低下、カブリ濃度の上昇等の問題が生じる場合がある。更にはトナー粒子に含有されるワックスの分散状態を制御するのが困難であり、トナーが遊離したワックスを多量に含有することになる。結果的に、感光体上のトナーのクリーニングが充分にできずに残存し、画像欠陥となる場合がある。

【0039】本発明のトナーにおいて、経年劣化した定着部材及びクリーニング部材に対しても充分なオフセット防止効果を維持するには、水に対して特定の接触角を有することが好ましい。

【0040】本発明のトナーにおいて、トナーの水に対する接触角は105乃至130度であれば良いが、好ましくは107乃至127度となる場合であり、更に好ましくは、110乃至125度となる場合である。もし、トナーの接触角が105度未満となる場合には、耐久劣化した定着部材及びクリーニング部材に対する充分なオフセット防止効果を維持することが困難であり、トナーの接触角が130度超となる場合には、トナーの現像性、感光体上に残存したトナーのクリーニング性に問題が生じる場合があり好ましくない。

【0041】本発明者の検討によれば、上述した接触角を有するトナーは、好ましくは結着樹脂が特定の酸価を有し、特定の有機金属化合物を架橋剤として含有し、特定のピーク分子量及び構造を有するワックスを含有することを得られる。

【0042】トナー及び結着樹脂が特定の酸価を有し、トナーに含有される結着樹脂が特定のテトラヒドロフラン（THF）不溶分を含有し、トナーの結着樹脂のTHF可溶分が特定の分子量領域にメインピークを有し、かつ異なる分子量領域にサブピーク及び／またはショルダーを有し、含イオウ重合体及び特定の有機アルミニウム化合物または含イオウ重合体及び有機鉄化合物を含有させることにより、上述した接触角をより好適に達成することができる。

【0043】本発明のトナーは特定の酸価を有することが好ましく、トナーの酸価は、主に結着樹脂にエステル化していない酸基、例えばカルボキシル基等が存在していることを示し、結着樹脂も酸価を有することを示す。

【0044】この結着樹脂の酸基は、トナーに荷電制御剤として有機金属化合物が添加される場合には、トナーの熔融混練工程で相互作用してTHF不溶分を形成しうるものである。また、熔融混練の条件によっては、THF不溶分の他にGPC測定によるクロマトグラムにおい

て、分子量150万超乃至8000万の領域にサブピーク及び／またはショルダーを形成する場合もある。

【0045】本発明のトナーにおいて、トナーの酸価は1乃至40mg KOH/gであることが好ましく、より好ましくは5乃至30mg KOH/gとなる場合であり、更に好ましくは10乃至20mg KOH/gとなる場合である。トナーの酸価が1mg KOH/g未満となる場合、或いは40mg KOH/g超となるいずれの場合においても、含イオウ重合体やワックス類の分散が好適な状態になりにくく、耐久により画像濃度が低下する場合があり好ましくない。

【0046】本発明のトナーにおいて、結着樹脂の酸価は1乃至40mg KOH/gであれば良いが、好ましくは5乃至30mg KOH/gとなる場合であり、更に好ましくは10乃至20mg KOH/gとなる場合である。

【0047】本発明のトナーにおいて、トナー粒子に含有される結着樹脂は、1乃至50質量%のTHF不溶分を含有することが好ましく、より好ましくは5乃至40質量%含有する場合であり、更に好ましくは10乃至30質量%含有するものである。トナーの結着樹脂に含有されるTHF不溶分が1質量%未満となる場合、或いは50質量%超となる場合には、トナーに含有される含イオウ重合体及びワックスの分散を良好な状態に保持することが困難であり、耐久により定着部材へのトナー付着が顕在化する場合があり好ましくない。

【0048】本発明のトナーにおいて、トナー粒子に含有されている結着樹脂がポリエステルを50質量%以上含有していることが好ましい。より好ましくは、ポリエステルが60質量%以上含有される場合であり、更に好ましくは70質量%含有される場合である。ポリエステルの含有量が50質量%未満となる場合には、トナーに含有される含イオウ重合体の分散を良好な状態に保持することが困難であり、耐久により画像濃度低下する場合があり好ましくない。

【0049】本発明のトナーにおいて、トナー粒子に含有されている結着樹脂がポリエステルを50質量%以上含有する場合には、THF可溶分がGPC測定によるクロマトグラムにおいて、分子量2000乃至15000の領域にピークを有し、分子量10万以上乃至1000万未満の成分を0.5乃至15%含有することが好ましく、より好ましくは分子量4000乃至12000の領域にピークを有し、分子量10万以上乃至1000万未満の成分を1乃至13質量%含有する場合であり、さらに好ましくは分子量6000乃至1万の領域にメインピークを有し、分子量10万以上乃至1000万未満の成分を2乃至10%含有する場合である。分子量2000未満にメインピークを有する場合、或いは分子量15000超にメインピークを有する場合、分子量10万以上乃至1000万未満の成分を0.5%未満含有する場

合、及び15%超含有する場合のいずれにおいても、トナーに含有される含イオウ重合体及び／又はワックスの分散を好適な状態に保持することが困難であり、耐久により画像濃度が低下する場合があります。尚、GPCにおける各分子量領域の含有割合は、GPCチャートにおける各領域の面積比より求めることができる。

【0050】本発明のトナーにおいて、トナー粒子に含有されている結着樹脂がビニル系重合体である場合には、THF可溶分がGPC測定によるクロマトグラムにおいて、分子量3000乃至3万の領域にピークを有し、分子量20万乃至150万の領域にサブピーク及び／またはショルダーを有することが好ましく、より好ましくは分子量7000乃至25000の領域にピークを有し、分子量30万乃至120万の領域にサブピーク及び／またはショルダーを形成する場合であり、更に好ましくは分子量9000乃至2万の領域にピークを有し、分子量40万乃至100万の領域にサブピーク及び／またはショルダーを形成する場合である。分子量3000未満あるいは3万超の領域にピークを有するか、分子量3000乃至3万の領域にピークを有さず、分子量20万未満あるいは150万超の領域にサブピーク及び／またはショルダーを有する場合、分子量20万乃至150万の領域にサブピーク及び／またはショルダーを有さない場合のいずれにおいても、トナーに含有される含イオウ重合体及び／又はワックスの分散を好適な状態に保持することが困難であり、耐久により画像濃度が低下する場合があります。好ましくない。

【0051】本発明のトナーにおいて、荷電制御剤として有機アルミニウム化合物及び／または有機鉄化合物を添加してもよい。

【0052】有機アルミニウム化合物とは、芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノカルボン酸及び芳香族ポリカルボン酸とアルミニウム化合物とが反応した化合物（例えば、有機アルミニウム錯化合物（錯体、錯塩）または有機アルミニウム塩）であり、好ましくは2モルの3、5-ジターシャリーブチルサルチル酸と1モルのアルミニウム元素からなる有機アルミニウム化合物である。該有機アルミニウム化合物は、トナーにアルミニウム元素として、0.02乃至2質量%含有するものであるが、好ましくは0.05乃至1.5質量%含有するものである。更に好ましくは0.1乃至1質量%含有するものである。もし、トナーに含有される有機アルミニウム化合物がアルミニウム元素として0.02質量%未満の含有量となる場合にはトナーの耐高温オフセット性が悪化する場合があります、2質量%超となる場合にはトナーの低温定着性が悪化する場合があります。好ましくない。

【0053】有機鉄化合物とは、モノアゾ化合物と鉄化合物が反応した化合物であり、該有機鉄化合物は、トナーに鉄元素として、0.02乃至2質量%含有するもの

であるが、好ましくは0.05乃至1.5質量%含有するものであり、更に好ましくは0.1乃至1質量%含有するものである。トナーに含有される有機鉄化合物が鉄元素として0.02質量%未満となる場合にはトナーの高温高湿環境下でのトナーの画像濃度安定性に問題が生じる場合があります、2質量%超となる場合には、常温低湿環境下でのトナーの画像濃度安定性に問題が生じる場合があります。好ましくない。

【0054】本発明のトナーにおいて、荷電制御剤としては有機アルミニウム化合物がトナーの溶融混練工程で結着樹脂のカルボキシル基と相互作用、すなわち配位子の交換反応と推定される一種の錯形成反応を行い、トナーの結着樹脂にTHF不溶分を形成する点で好ましいが、これまでは生成するTHF不溶分量を制御するのが困難であった。本発明に係る含イオウ重合体が存在する場合には、確証はないが前記有機アルミニウム化合物と結着樹脂、含イオウ重合体との相乗効果により生成するTHF不溶分量を制御できるばかりでなく、ワックスの分散状態を本発明のトナーに好適な状態にすることが可能となる。この場合には芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシカルボン酸または芳香族カルボン酸を配位したアルミニウム錯体あるいは錯塩としては存在しないと推定される。

【0055】本発明のトナーに含有されるワックスは、分子量300乃至20000にメインピークを有し、比(Mw/Mn)が1.0乃至20であることが好ましく、より好ましくは分子量500乃至10000にメインピークを有し、比(Mw/Mn)が1.1乃至18となる場合であり、更に好ましくは分子量700乃至5000にメインピークを有し、比(Mw/Mn)が1.2乃至15となる場合である。メインピークを示す分子量が300未満となる場合にはトナー粒子におけるワックスの分散粒径が小さくなりすぎ、メインピークを示す分子量が20000超、比(Mw/Mn)が20超となる場合には分散粒径が大きくなりすぎ、どちらの場合でもワックスの分散状態を制御することが困難であり好ましくない。

【0056】本発明のトナーに含有されるワックスは、ワックスを含有するトナーの示差走査熱量計(DSC)で測定されるDSC曲線において、温度70乃至150℃の領域に吸熱メインピークを有するものであり、好ましくは温度75乃至130℃の領域に吸熱メインピークを有する場合であり、更に好ましくは温度80乃至110℃の領域に吸熱メインピークを有し、同時に吸熱サブピークまたは吸熱ショルダーを有するものである。もし、上記温度領域以外に吸熱メインピークを有する場合には、低温定着性、耐ホットオフセット性及び耐ブロッキング性の全てを満足することが困難となる。

【0057】本発明のトナーにおいて、異なる2種以上のワックスを含有していても良く、その場合には分子量

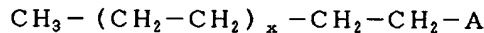
300乃至20000にメインピークを有し、比(Mw/Mn)が1.2乃至25であれば良いが、好ましくは分子量350乃至10000にメインピークを有し、比(Mw/Mn)が1.5乃至20となる場合であり、更に好ましくは分子量400乃至5000にメインピークを有し、比(Mw/Mn)が2乃至10となる場合である。もし、メインピーク分子量が300未満、比(Mw/Mn)が1.2未満となる場合、メインピーク分子量が20000超、比(Mw/Mn)が25超となる場合のどちらの場合でもトナー粒子内のワックスの分散状態を制御することが困難であり好ましくない。

【0058】本発明のトナーに含有されるワックスは、炭化水素系ワックス、ポリエチレン系ワックスまたはポリプロピレン系ワックスのいずれかから選択されるものである。

【0059】本発明のトナーに含有されるワックスとしては、一酸化炭素・水素を原料とするアーク法により得られる炭化水素の蒸留残分から、あるいはこれらを水素添加して得られる合成炭化水素の如きワックスがよい。更に、プレス発汗法、溶剤法、真空蒸留の利用や分別結晶方式により炭化水素ワックスの分別を行ったものが、より好ましく用いられる。

【0060】本発明のトナーに含有されるワックスは、式(1)で表せる構造を有するものである。

式(1) :



(式中、Aは水酸基またはカルボキシル基を表し、xは20乃至60の整数を表すが、好ましくはAが水酸基を表し、xが30乃至50の整数を表す。)

本発明のトナーに含有されるワックスは、酸変性ポリエチレンである場合には、1乃至20mg KOH/gの酸価を有し、ポリエチレンをマレイン酸、マレイン酸ハ-

フエステル、無水マレイン酸のうち少なくとも1種類以上から選択されるモノマーにより変性されているものであり、好ましくは1.5乃至15mg KOH/gの酸価を有するものである。

【0061】本発明のトナーに含有されるワックスは、酸変性ポリプロピレンである場合には、1乃至20mg KOH/gの酸価を有し、ポリプロピレンをマレイン酸、マレイン酸ハーフエステル、無水マレイン酸のうち少なくとも1種類以上から選択されるモノマーにより変性されているものであり、好ましくは1.5乃至15mg KOH/gを有するものである。

【0062】本発明のトナーに2種のワックスが含有される場合には、好ましくは、少なくとも1種のワックスが上述したワックスを使用することである。

【0063】本発明のトナーにおいて、ワックスは混練工程でトナーに添加・分散されるが、好ましくは結着樹脂の製造工程でワックスを添加することであり、ワックスの分散状態の制御が更に容易になる。

【0064】本発明のトナーにおいて、2種類以上の異なるワックスが含有される場合に、結着樹脂の製造工程で添加するワックスは、好ましくは炭化水素系ワックス、ポリエチレン系重合体、ポリプロピレン系重合体、1乃至20mg KOH/gの酸価を有する酸変性ポリプロピレン及び1乃至20mg KOH/gの酸価を有する酸変性ポリエチレンである。

【0065】本発明のトナーに2種のワックスが混合して含有される場合の好ましいワックスの組合せ及び等量混合した場合のワックスのメインピーク分子量、比(Mw/Mn)を以下の表1に示す。

【0066】

【表1】

	低ピーク分子量ワックス	高ピーク分子量ワックス	混合したワックス
例(1)	メインピーク分子量 1000、Mw/Mn=1.5、吸熱ピーク温度約 105℃の炭化水素系ワックス	メインピーク分子量 3000、Mw/Mn=約 9、吸熱ピーク温度約 145℃のα-PPDワックス	メインピーク分子量 1000、Mw/Mn=9.1
例(2)	メインピーク分子量 800、Mw/Mn=2.0、吸熱ピーク温度約 100℃の水酸基を有する式(1)で表せるワックス	メインピーク分子量 3000、Mw/Mn=約 9、吸熱ピーク温度約 145℃のα-PPDワックス	メインピーク分子量 800、Mw/Mn=9.3
例(3)	メインピーク分子量 800、Mw/Mn=2.0、吸熱ピーク温度約 100℃の水酸基を有する式(1)で表せるワックス	メインピーク分子量 1000、Mw/Mn=1.5、吸熱ピーク温度約 105℃の炭化水素系ワックス	メインピーク分子量 800、Mw/Mn=2.2
例(4)	メインピーク分子量 500、Mw/Mn=1.3、吸熱ピーク温度約 80℃のα-PPDワックス	メインピーク分子量 1000、Mw/Mn=1.5、吸熱ピーク温度約 105℃の炭化水素系ワックス	メインピーク分子量 500、Mw/Mn=1.6
例(5)	メインピーク分子量 500、Mw/Mn=1.3、吸熱ピーク温度約 80℃のα-PPDワックス	メインピーク分子量 3000、Mw/Mn=約 9、吸熱ピーク温度約 145℃のα-PPDワックス	メインピーク分子量 500、Mw/Mn=8.7
例(6)	メインピーク分子量 500、Mw/Mn=1.3、吸熱ピーク温度約 80℃のα-PPDワックス	メインピーク分子量 800、Mw/Mn=2.0、吸熱ピーク温度約 100℃の水酸基を有する式(1)で表せるワックス	メインピーク分子量 500、Mw/Mn=1.7

【0067】本発明のトナーにおいて、結着樹脂としてビニル系重合体を用いる場合には、スチレンモノマーに

対するコモノマーとしては、ビニルトルエンの如きスチレン誘導体；アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル

酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル；メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸フェニルの如きメタクリル酸エステル；マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸モノブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルの如き二重結合を有するジカルボン酸；アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ブタジエン、塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルの如きモノマー；エチレン、プロピレン、ブチレンの如きエチレン系オレフィン；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンの如きビニルケトン；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテルが挙げられる。これらのビニル系モノマーを単独もしくは2種以上を用いることができる。

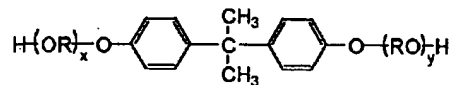
【0068】重合開始剤としては、 α -ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、クミルパービバレート、 α -ブチルパーオキシラウレート、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ジ- α -ブチルパーオキサイド、 α -ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、4, 4'-アゾビス-4-シアノバレリックアシッド、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)、1, 1'-ジ(α -ブチルパーオキシ)3-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(α -ブチルパーオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1'-ジ(α -ブチルパーオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(α -

α -ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 4-ビス(α -ブチルパーオキシカルボニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(α -ブチルパーオキシ)オクタン、 n -ブチル-4, 4-ビス(α -ブチルパーオキシ)バリレート、2, 2-ビス(α -ブチルパーオキシ)ブタン、1, 3-ビス(α -ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(α -ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(α -ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ジ- α -ブチルジパーオキシイソブタレート、2, 2-ビス(4, 4-ジ- α -ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、ジ- α -ブチルパーオキシ α -メチルサクシネート、ジ- α -ブチルパーオキシジメチルグルタレート、ジ- α -ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ- α -ブチルパーオキシアゼラート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(α -ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジエチレングリコール-ビス(α -ブチルパーオキシカルボネート)、ジ- α -ブチルパーオキシトリメチルアジベート、トリス(α -ブチルパーオキシ)トリアジン、ビニルトリス(α -ブチルパーオキシ)シランが挙げられ、これらは単独あるいは併用して使用できる結着樹脂として用いるポリエステル樹脂のモノマーとしては、以下のものが挙げられる。

【0069】アルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル1, 3-ヘキサジオール、水素添加ビスフェノールA、下記式(4)あるいは式(5)で示されるジオール類が挙げられる。

【0070】

【化1】式(4)：



(式中、Rはエチレンまたはプロピレン基を示し、x及びyはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2~10である。)

【0071】



(式中、R'はエチレン、プロピレンまたはターシャリブチレン基を示す。)

【化2】式(5)：

【0072】酸成分としては、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸類；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸及びアゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸類または酸無水

物；炭素数6~18のアルキル基で置換されたコハク酸もしくはその酸無水物；フマル酸、マレイン酸及びシトラコン酸の如き不飽和ジカルボン酸類またはその酸無水物；が挙げられる。

【0073】本発明に用いられる磁性体は、異種元素を含有するマグネタイト、マグヘマタイト、フェライトの如き磁性酸化物及びその混合物が好ましく用いられる。

【0074】例えば、リチウム、ベリリウム、ボロン、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、リン、イオウ、ゲルマニウム、チタン、ジルコニウム、錫、鉛、亜鉛、カルシウム、バリウム、バナジウム、クロム、マンガン、コバルト、銅、ニッケル、ガリウム、インジウム、銀、パラジウム、金、白金、タングステン、モリブデン、ニオブ、オスミニウム、ストロンチウム、イットリウム、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、ビスマスから選ばれる少なくとも一つ以上の元素を含有する磁性酸化鉄である。中でも、リチウム、ベリリウム、ボロン、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、リン、ゲルマニウム、チタン、ジルコニウム、錫、イオウ、カルシウム、バリウム、バナジウム、クロム、マンガン、コバルト、銅、ニッケル、ストロンチウム、ビスマス及び亜鉛が好ましい。特に好ましくは、異種元素としてマグネシウム、アルミニウム、ケイ素、リン及びジルコニウムから選択される元素を含有する磁性酸化鉄である。これらの元素は酸化鉄結晶格子に取り込まれても良いし、酸化物として酸化鉄中に取り込まれていても良いし、表面に酸化物あるいは水酸化物として存在しても良いが、酸化物として含有されるのが好ましい。

【0075】これらの元素は、磁性体生成時に各々の元素の塩を混在させpH調整により、粒子中に取り込むことが出来る。また、磁性体粒子生成後にpH調整、あるいは各々の元素の塩を添加しpH調整することにより粒子表面に析出させることが出来る。

【0076】これらの元素を含有する磁性体は、一般的にトナーの結着樹脂との親和性が良好であり特定の酸価を有する結着樹脂ではより効果的であるばかりでなく、本発明のトナーに用いられる含イオウ重合体を本発明に好適な状態に分散するにも好影響を与える。また、これらの磁性体の粒度分布は狭く、かつ結着樹脂への分散性も良好であることからトナーの帯電均一化及び安定化を改善する効果も有する。

【0077】本発明者の検討によれば、含イオウ重合体を含有するトナーでは、結着樹脂における含イオウ重合体の分散状態、すなわち分散粒径あるいはその分布がトナーの製造における粉碎工程に影響し、ジェット気流または機械的に微砕粉する等の粉碎方法によらず結果的にトナー粒子の円形度等で規定されるトナー粒子の形状に反映されることを見出した。

【0078】本発明のトナーにおいて、トナー粒子は、下記式(2)で表せる円形度(a)=0.950以上の粒子を個数基準で55乃至90%含有すれば良いが、好ましくは57乃至85%含有する場合であり、更に好ましくは60乃至80%含有する場合である。

式(2)：

$$\text{円形度}(a) = L_0/L$$

(式中、 L_0 は粒子像と同じ投影面積を有する円の周囲長を示し、 L は粒子像の周囲長を示す。)

本発明のトナーにおいて、円形度(a)=0.950以上の粒子を個数基準で55%未満含有する場合及び90%超含有する場合のいずれにおいても、トナーの帯電に特に影響するトナー表面あるいは表面近傍に存在する含イオウ重合体の分散が本発明のトナーに好適な状態になることに起因すると推定される帯電不良が生じ易く、耐久により画像濃度が低下する場合があります好ましくない。

【0079】本発明のトナーの重量平均粒径は4乃至12 μm であり、粒径10.1 μm 以上の粒子を70体積%以下含有するものであることが好ましいが、より好ましくは重量平均粒径5乃至9 μm であり、粒径10.1 μm 以上の粒子を40体積%未満含有する場合であり、更に好ましくは重量平均粒径5.5乃至8 μm であり、粒径10.1 μm 以上の粒子を20体積%未満含有する場合であり、トナー粒子の重量平均粒径が12 μm 超であり、粒径10.1 μm 以上の粒子を70体積%超含有する場合には、帯電性の不均一性が生じる場合があります好ましくない。

【0080】これらの異種元素の含有率は、磁性酸化鉄の鉄元素を基準として0.05~10質量%であることが好ましく、より好ましくは0.1~7質量%含有する場合であり、特に好ましくは0.2~5質量%含有する場合であり、さらには0.3~4質量%含有する場合である。含有量が0.05質量%未満となる場合には、上記これらの元素の含有効果がなく、良好な分散性や帯電均一性が得られなくなる。また、10質量%より多くなると電荷の放出が多くなり帯電不足を生じ、画像濃度の低下、カブリの増加等があり好ましくない。

【0081】また、これらの異種元素の含有分布において、磁性体の表面近傍に多く存在しているのが好ましい。例えば、酸化鉄に含有される鉄元素の溶解率が20質量%のときに、異種元素の溶解率が、全異種元素の存在量の20~100質量%であればよいが、好ましくは25~100質量%となる場合であり、特に好ましくは30~100質量%となる場合である。異種元素の表面存在量を多くすることにより分散効果及び電氣的拡散効果を、より向上することができる。

【0082】これらの磁性体の個数平均粒径は0.05~1.0 μm が好ましく、さらには0.1~0.5 μm のものが好ましい。磁性体のBET比表面積2~40 m^2/g が好ましく、さらには4~20 m^2/g のものが好ましい。磁性体の磁気特性は、磁場795.8 kA/m で測定した飽和磁化が10~200 Am^2/kg が好ましく、さらには70~100 Am^2/kg がより好ましい。残留磁化は1~100 Am^2/kg が好ましく、さらには2~20 Am^2/kg が好ましい。抗磁力は1~30 kA/m が好ましく、さらには2~15 kA/m が

より好ましい。これらの磁性体は、結着樹脂100質量部に対して20~200質量部添加して用いられる。

【0083】本発明のトナーには任意の適当な顔料または染料を着色剤として使用できる。顔料としては例えば、カーボンブラック、アニリンブラック、アセチレンブラック、ナフトールイエロー、ハンザイエロー、ローダミンイエロー、アリザリンイエロー、ベンガラ、フタロシアニンブルーが使用することができ、結着樹脂100質量部に対して0.1~20質量部添加すればよいが、好ましくは0.2~10質量部添加することである。また、同様にして、染料としては例えば、アゾ系染料、アントラキノン系染料、キサンテン系染料、メチン系染料を使用することができ、結着樹脂100質量部に対して0.1~20質量部添加すればよいが、好ましくは0.3~10質量部添加することである。

【0084】本発明のトナーにおいて、シリカ、アルミナ、酸化チタンの如き無機酸化物、カーボンブラック、フッ化カーボン等の微粒径の無機微粉体を外添することができる。

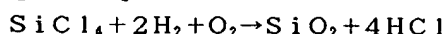
【0085】シリカ微粉体、アルミナ微粉体または酸化チタン微粉体は、トナー粒子表面に分散させた時に細かい粒子となるほうがトナーへの流動性付与効果が高く好ましく、個数平均粒径は5~100nmになるのがよく、さらには5~50nmとなるほうが好ましい。

【0086】これらの微粉体の添加量は、トナー粒子100質量部に対して、0.03~5質量部がよく、適切なトナー粒子表面被覆率になる。

【0087】本発明のトナーに流動性向上剤を添加しても良い。流動性向上剤は、トナー粒子に外添することにより、流動性が添加前後を比較すると増加し得るものである。例えば、フッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末の如きフッ素系樹脂粉末；湿式製法シリカ、乾式製法シリカの如き微粉末シリカ、微粉末酸化チタン、微粉末アルミナ、それらをシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコーンオイルにより表面処理を施した処理シリカ等がある。

【0088】好ましい流動性向上剤としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された微粉体であり、いわゆる乾式法シリカ又はヒュームドシリカと称されるものである。例えば、四塩化ケイ素ガスの酸水素塩中における熱分解酸化反応を利用するもので、基礎となる反応式は次の様なものである。

【0089】



この製造工程において、塩化アルミニウム又は塩化チタン等の他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによってシリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能であり、シリカとしてはそれらも包含する。その粒径は、平均の一次粒径として、0.001~2μmの範囲内であることが好ましく、特

に好ましくは、0.002~0.2μmの範囲内のシリカ微粉体を使用するのが良い。

【0090】ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された市販のシリカ微粉体としては、例えば以下の様な商品名で市販されているものがある。

【0091】AEROSIL (日本アエロジル社) 130、200、300、380、TT600、MOX170、MOX80、COK84；Ca-O-SiL (CABOT Co. 社) M-5、MS-7、MS-75、HS-5、EH-5；(WACKER-CHEMIE GMBH社) HDK、N20、15、N20E、T30、T40；D-C Fine Silica (ダウコーニングCo. 社)；Fransol (Fransil社) 疎水化方法としては、シリカ微粉体と反応あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物等で化学的に処理することによって付与される。好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたシリカ微粉体を有機ケイ素化合物で処理する。

【0092】有機ケイ素化合物としては、ヘキサメチルジシラン、トリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ブロムメチルジメチルクロロシラン、α-クロルエチルトリクロロシラン、β-クロルエチルトリクロロシラン、クロルメチルジメチルクロロシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサンおよび1分子当たり2から12個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位にそれぞれ1個宛のSiに結合した水酸基を含有するジメチルポリシロキサンが挙げられる。さらに、ジメチルシリコーンオイルの如きシリコーンオイルが挙げられる。これらは1種あるいは2種以上の混合物で用いられる。

【0093】本発明のトナーに外添添加される無機微粉体は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が30m²/g以上、好ましくは60乃至400m²/gのものが良い。無機微粉体が表面処理されている場合には、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が20m²/g以上、好ましくは40乃至300m²/gのものがトナーの帯電性及び流動性向上に良好な結果を与える。トナー100質量部に対して流動性向上剤0.01~8質量部、好ましくは0.1~4質量部使用するのが良い。

【0094】本発明のトナーに用いられる無機微粉体の疎水化度は、メタノールウェットビリティは30%以

上となればよいが、好ましくは50%以上となる場合である。疎水化処理剤としては、含ケイ素表面処理剤であるシラン化合物とシリコンオイルが好ましい。

【0095】例えば、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ブチルトリメトキシシランの如きアルキルアルコキシシラン；ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、ヘキサメチレンジメチルクロロシラン、アリルフェニルジメチルクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、ジビニルクロロシランの如きシランカップリング剤を用いることができる。

【0096】本発明のトナーは、キャリアと混合して二成分現像剤として使用してもよく、キャリアの抵抗値は、キャリア表面の凹凸度合い、被覆する樹脂量を調整して $10^6 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ にするのがよい。

【0097】キャリア表面を被覆する樹脂としては、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタアクリル酸エステル共重合体、アクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸エステル共重合体、シリコン樹脂、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂、アイオノマー樹脂、ポリフェニレンサルファイト樹脂あるいは、これらの樹脂の混合物を使用することができる。

【0098】キャリアコアの磁性材料としては、フェライト、鉄過剰型フェライト、マグネタイト、 γ -酸化鉄等の酸化物、鉄、コバルト、ニッケルのような金属あるいはこれらの合金を用いることができる。また、これらの磁性材料に含有される元素としては、鉄、コバルト、ニッケル、アルミニウム、銅、鉛、マグネシウム、錫、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウム等が挙げられる。

【0099】本発明のトナーにおいて、各種特性付与を目的として種々の添加剤を使用することができ、例えば、以下に示す添加剤である。

【0100】(1) 研磨剤としては、チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化クロムの如き金属酸化物；窒化ケイ素の如き窒化物；炭化ケイ素の如き炭化物；硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウムの如き金属塩；が挙げられる。

【0101】(2) 滑剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンの如きフッ素系樹脂粉末；(ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムの如き脂肪酸金属塩が挙げられる。

【0102】(3) 荷電制御性粒子としては、酸化錫、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、酸化アルミニウムの如き金属酸化物、カーボンブラック、樹脂粒子が挙げられる。

【0103】これらの添加剤は、トナー粒子100質量部に対して0.05~10質量部添加されるが、好ましくは0.1~5質量部添加することであり、これらの添加剤は単独または複数種を混合して使用してもよい。

【0104】磁性トナーの場合には、2種以上の無機酸化物あるいは金属酸化物の微粉体を用いることが現像の耐久安定性及び放置後の現像安定性の観点から好ましい。非磁性一成分現像方法の場合には、酸化チタンまたはアルミナを用いるのが、流動性向上及び画像均一性の観点から好ましい。

【0105】本発明のトナーを製造するには、上述したトナー構成材料をボールミル、ヘンシェルミキサー等を用いて十分に混合してから、熱ロールニーダー、エクストルーダー等の熱混練機を用いてよく混練し、冷却固化後、機械的に粗粉碎し、次にジェット気流または機械的に微砕粉し、これを分級することによりトナーを得る方法が好ましい。これ以外の製造法としては、結着樹脂を構成すべきモノマーに所定の材料を混合して乳化懸濁液とした後に、重合してトナーを得る重合法トナー製造法；コア材、シェル材からなる所謂マイクロカプセルトナーにおいて、コア材あるいはシェル材、あるいはこれらの両方に所定の材料を含有させる方法；結着樹脂溶液中に構成材料を分散した後に、噴霧乾燥することによりトナーを得る方法が挙げられる。さらに必要に応じて所望の添加剤とトナー粒子とをヘンシェルミキサー等の混合機により十分に混合し、本発明のトナーを製造することができる。

【0106】次に本発明のトナーが好ましく用いられる画像形成方法について説明する。

【0107】まず、本発明の画像形成方法に適用できる現像手段について説明する。

【0108】図1において、公知のプロセスにより形成された静電荷像を担持する像保持体、例えば像担持体(電子写真感光ドラム)7は、矢印B方向に回転される。現像剤担持体としての現像スリーブ14は、ホッパー9から供給された一成分現像剤としてのトナー10を担持して、矢印A方法に回転することにより、現像スリーブ14と感光ドラム7とが対向した現像部Dにトナー10を搬送する。現像スリーブ14内には、トナー10が磁性トナーである場合には、現像スリーブ14上に磁氣的に吸引及び保持するために、磁石11が配置されている。トナー10は現像スリーブ14との摩擦により、感光ドラム7上の静電荷像を現像可能な摩擦帯電電荷を得る。

【0109】現像部Dに搬送されるトナー10の層厚を規制するために、磁性トナーである場合には、強磁性金属からなる層厚規制磁性ブレード8が、現像スリーブ14の表面から約200~300 μm のギャップ幅を持って現像スリーブ14に臨むように、ホッパー9から垂下されている。磁石11の磁極N1からの磁力線がブレー

ド8に集中することにより、現像スリーブ14上にトナー10の薄層が形成される。ブレード8としては非磁性ブレードを使用することもできる。また、トナー10が非磁性トナーである場合には、ウレタンゴム、シリコンゴム、チップブレードの如き弾性ブレードが用いられる。

【0110】現像スリーブ14上に形成されるトナー10の薄層の厚みは、現像部Dにおける現像スリーブ14と感光ドラム7との間の最小間隙よりも更に薄いものであることが好ましい。このようなトナー薄層により静電荷像を現像する方式の現像装置（即ち非接触型現像装置）に、本発明の現像方法は特に有効である。しかし、現像部において、トナー層の厚みが現像スリーブ14と感光ドラム7との間の最小間隙以上の厚みである現像装置（即ち接触型現像装置）にも、本発明の現像方法は適用することができる。

【0111】以下、非接触型現像装置の例を説明する。

【0112】上記現像スリーブ14には、これに担持された一成分現像剤であるトナー10を飛翔させるために、電源15により現像バイアス電圧が印加される。この現像バイアス電圧として直流電圧を使用するときは、静電荷像の画像部（トナー10が付着して可視化される領域）の電位と背景部の電位との間の値の電圧が、現像スリーブ14に印加されることが好ましい。一方、現像画像の濃度を高め或は階調性を向上するために、現像スリーブ14に交番バイアス電圧を印加して、現像部Dに向きが交互に反転する振動電界を形成してもよい。この場合、上記画像部の電位と背景部の電位の値を有する直流電圧成分が重畳された交番バイアス電圧を現像スリーブ14に印加することが好ましい。

【0113】また、高電位部と低電位部を有する静電荷像の高電位部にトナーを付着させて可視化する、いわゆる正規現像では、静電荷像の極性と逆極性に帯電するトナーを使用し、一方、静電荷像の低電位部にトナーを付着させて可視化する、反転現像では、トナーは静電荷像の極性と同極性に帯電するトナーを使用する。高電位と低電位というのは、絶対値による表現である。いずれにしても、トナー10は現像スリーブ14との摩擦により静電荷像を現像するための極性に帯電する。

【0114】図2の現像装置では、現像スリーブ14上のトナー10の層厚を規制する部材として、ウレタンゴム、シリコンゴムの如きゴム弾性を有する材料、或はリン青銅、ステンレス鋼の如き金属弾性を有する材料で形成された弾性板17を使用し、この弾性板17を現像スリーブ14に圧接させていることが特徴である。このような現像装置では、現像スリーブ8上に更に薄いトナー層を形成することができる。図2の現像装置のその他の構成は、図1に示した現像装置と基本的に同じで、図2において図1に付した符号と同一の符号は同一の部材を示す。

【0115】上記のようにして現像スリーブ14上にトナー層を形成する図2に示すような現像装置は、弾性板17によりトナーを現像スリーブ14上に擦りつけるため、トナーの摩擦帯電量も多くなり、画像濃度の向上が図られる。また、非磁性一成分トナーにおいては、このような現像装置が用いられる。

【0116】本発明に用いられる現像剤担持体である現像スリーブは、円筒状基体12と、該基体表面を被覆する被膜層（樹脂層）13を有することも好ましい。

【0117】その詳細な構成を図3を用いて説明する。該樹脂層1は、結着樹脂4、場合によっては導電性物質2、充填剤3、固体潤滑剤5等を含含有し、円筒状基体6上に被覆されている。導電性物質2が含有されている場合、樹脂層1は導電性なのでトナーの過剰帯電が防止できる。また充填剤3が含有されている場合には、トナーによる該樹脂層1の摩耗を防ぎ、更に充填剤3の帯電付与性により、トナーの帯電も好適にコントロールできる。また、固体潤滑剤5が含有される場合には、トナーとスリーブとの離型性が向上され、その結果トナーのスリーブ上への融着が防止できる。

【0118】本発明のスリーブにおいて、樹脂層に導電性物質を含有させる場合、該樹脂層の体積抵抗が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、好ましくは $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるものがよい。樹脂層の体積抵抗が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ を超える場合には、トナーのチャージアップが発生しやすくなり、ブロッチの発生や現像特性の劣化を引き起こすことがある。

【0119】また、該樹脂層の表面粗さは、JIS中心線平均粗さ（Ra）で $0.2 \sim 3.5 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。Raが $0.2 \mu\text{m}$ 未満ではスリーブ近傍のトナーの帯電量が高くなりすぎ、鏡映力によりトナーがスリーブ上に引きつけられ、新たなトナーがスリーブから帯電付与を受けられず、現像性が低下する。Raが $3.5 \mu\text{m}$ を超えると、スリーブ上のトナーコート量が増加しすぎてトナーが十分な帯電量を得られず、かつ不均一な帯電となり、画像濃度の低下や濃度ムラの原因となる。

【0120】次に該樹脂層1を構成する各材料について説明する。

【0121】図3において導電性物質2としては、例えばアルミニウム、銅、ニッケル、銀の如き金属粉末；酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化スズの如き金属酸化物；カーボンファイバー、カーボンブラック、グラファイトの如き炭素同素体が挙げられる。このうちカーボンブラックは特に電気伝導性に優れ、高分子材料に充填して導電性を付与したり、添加量のコントロールで、ある程度任意の導電度を得ることができるために好適に用いられる。本発明に使用するカーボンブラックの個数平均粒径は $0.001 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.01 \sim 0.8 \mu\text{m}$ のものが良い。カーボンブラックの個数平

均粒径が $1\mu\text{m}$ を超える場合には、樹脂層の体積抵抗を制御しづらくなり好ましくない。

【0122】導電性物質の使用量としては、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは0.1~300質量部であり、より好ましくは1~100質量部である。

【0123】充填剤3としては、公知のトナー用ネガ帯電性荷電制御剤、あるいはポジ帯電性荷電制御剤を添加しても良い。このほかの物質として、例えばアルミナ、アスベスト、ガラス繊維、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸バリウム、シリカ、ケイ酸カルシウムの如き無機化合物；フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、シリコン樹脂、PMMA、メタクリレートのターポリマー（例えばポリスチレン/ n -ブチルメタクリレート/シランターポリマー）、スチレン-ブタジエン系共重合体、ポリカプロラクトン；ポリカプロラクタム、ポリビニルピリジン、ポリアミドの如き含窒素化合物；ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラクロロフルオロエチレン、ペルフルオロアルコキシ化エチレン、ポリテトラフルオロアルコキシエチレン、フッ素化エチレンプロピレン-ポリテトラフルオロエチレン共重合体、トリフルオロクロロエチレン-塩化ビニル共重合体といった高度にハロゲン化された重合体；ポリカーボネート、ポリエステルが挙げられる。このうちシリカ及びアルミナが、それ自身の硬さ及びトナーに対する帯電制御性を有するので好ましく用いられる。

【0124】充填剤の使用量としては、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは0.1~500質量部、より好ましくは1~200質量部である。

【0125】固体潤滑剤5としては、例えば二硫化モリブデン、窒化硼素、グラファイト、フッ化グラファイト、銀-セレン化ニオブ、塩化カルシウム-グラファイト、滑石が挙げられる。このうちグラファイトは潤滑性と共に導電性を有し、高すぎる電荷を有するトナーを減少させ、現像に好適な帯電量を持たせる働きがあることから好適に用いられる。

【0126】固体潤滑剤の使用量としては、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは0.1~300質量部であり、より好ましくは1~150質量部である。

【0127】場合によっては、該導電性物質2、該充填剤3や固体潤滑剤5が分散される結着樹脂4としては、フェノール系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂の如き樹脂が用いられる。特に熱硬化性もしくは光硬化性の樹脂が好ましい。

【0128】また本発明におけるスリーブ表面の樹脂層中の導電性物質、或いは充填剤や固体潤滑剤を表面に好適に露出させるために、または、表面を平滑化処理して

均一な凹凸表面を作るために、後述の磨き加工等の手段により表面を平滑化処理することにより、さらに好ましい性能を付与することが可能である。特に、ベタ黒やハーフトーン画像に発生する縦スジ現象や初期の画像濃度の立ち上がりには効果があり、特に高温高湿下での効果が大きい。フェルトや砥粒の付着した帯状研磨材での磨き加工を施すことで、スリーブの表面凹凸を均一に上げることができるので、スリーブ上のトナーコート量が均一化し、その結果スリーブとの摩擦帯電を受けたトナーのみが現像領域に搬送されるようになる。従って、上記効果が得られるものと考えられる。

【0129】上記のように平滑化処理を施した後も、コート層表面はJIS B 0601におけるRaで0.2~3.5 μm の範囲の凹凸を保持していることが好ましく、より好ましくは0.3~2.5 μm 程度である。理由は前記と同様である。

【0130】円筒基体6としては、非磁性金属円筒管、樹脂円筒管が好ましく用いられ、例えば、ステンレス円筒管、アルミニウム円筒管、銅合金円筒管等の非磁性の円筒管が用いられる。円筒管を作製する方法としては、引き抜き法や押し出し法があり、更に円筒管自体の寸法精度を上げる場合には、切削や研磨を施して所定の寸法精度とする。円筒管の真直度は30 μm 以下であることが好ましく、さらには20 μm 以下が好ましく良好な画像が得られる。また必要に応じて適度な凹凸を表面に付与するためにサンドブラストや研磨により粗面を形成してもよい。ブラストに用いられる砥粒は定形粒子でも不定形粒子でも構わない。

【0131】次に、本発明の現像方法を適用し得る画像形成方法を、図4に概略的に示す接触帯電手段及び接触転写手段を有する画像形成装置を参照しながら説明する。本発明の現像方法は、コロナ帯電方式及び/又はコロナ転写方式を使用する画像形成方法にも適用できる。

【0132】光導電層801a及び導電性基層801bを有する回転ドラム型の像担持体（感光体）801は、図面上時計の針の回転方向に所定の周速（プロセススピード）で回転される。導電性弾性層802a及び芯金802bを有している帯電ローラー802は、帯電バイアス電源803によりバイアスが印加されている。帯電ローラー802は、感光体801に押圧力により圧接されており、感光体801の回転に伴い従動回転する。

【0133】帯電ローラー802にバイアス V_2 が印加されることで感光体801の表面が所定の極性・電位に帯電される。次いで画像露光804によって静電荷像が形成され、現像手段805によりトナー画像として順次可視化されていく。

【0134】現像手段805を構成する現像スリーブには、現像バイアス印加手段813よりバイアス V_1 が印加される。現像により潜像保持体上に形成されたトナー像は、転写バイアス電源807により転写バイアス V_3

が印加された記録材808を感光体801に押圧する当接転写手段としての転写ローラー806（導電性弾性層806a、芯金806b）により記録材808に静電転写され、記録材上のトナー像は、加熱ローラー811a及び加圧ローラー811bを有する加熱加圧手段811により加熱加圧定着される。トナー画像転写後の感光体801面では転写残りトナーの如き付着汚染物質を、感光体801にカウンター方向に圧接した弾性クリーニングブレードを具備したクリーニング装置809で清浄面化され、更に除電露光装置810により除電されて、繰り返して作像される。

【0135】一次帯電手段としては、以上のごとく接触帯電手段として帯電ローラー802を用いて説明したが、帯電ブレード、帯電ブラシの如き接触帯電手段でもよく、更に、非接触のコロナ帯電手段でもよい。接触帯電手段の方が帯電工程におけるオゾンの発生が少ない。転写手段としては、以上のごとく転写ローラー806を用いて説明したが転写ブレード又は転写ベルトの如き接触帯電手段でもよく、更に非接触のコロナ転写手段でもよい。当接転写手段の方が転写工程におけるオゾンの発生が少ない。

【0136】また更に、本発明の画像形成方法に適用できる別の定着法について図5に示す定着手段を用いて説明する。図5は、トナー顕画像が形成されている記録材519を固定支持された加熱体511と、該加熱体に対向圧接し且つフィルム515を介して該記録材を該加熱体に密着させる加圧部材518とにより加熱定着する手段を示す。

【0137】図5に示す定着装置において加熱体511は、従来の熱ロールに比べて熱容量が小さく、線状の加熱部を有するものであって、加熱部の最高温度は100～300℃であることが好ましい。

【0138】また、加熱体511と加圧部材としての加圧ローラー518との間に位置する定着フィルム515は、厚さ1～100 μ mの耐熱性のシートであることが好ましく、これら耐熱性シートとしては耐熱性の高い、ポリエステル、PET（ポリエチレンテレフタレート）、PFA（テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、ポリイミド、ポリアミドの如きポリマーシートその他、アルミニウムの如き金属シート及び、金属シートとポリマーシートから構成されたラミネートシートが用いられる。

【0139】より好ましい定着フィルムの構成としては、これら耐熱性シートが離型層及び／又は低抵抗層を有していることである。

【0140】511は、装置に固定支持された低熱容量線状加熱体であって、一例として厚み1.0mm、幅10mm、長手長240mmのアルミナ基板512に抵抗材料513を幅1.0mmに塗工したもので、長手方向

両端より通電される。通電はDC100Vの周期20msecのパルス状波形で検温素子514によりコントロールされた所望の温度、エネルギー放出量に応じたパルスをそのパルス幅を変化させて与える。略パルス幅は0.5～5msecとなる。この様にエネルギー及び温度を制御された加熱体511に当接して、図中矢印方向に定着フィルム515は移動する。

【0141】この定着フィルムの一例として、厚み20 μ mの耐熱フィルム（例えば、ポリイミド、ポリエーテルイミド、PES、PFAに少なくとも画像当接面側にPTFE、PAFの如き弗素樹脂）に導電剤を添加した離型層を10 μ mコートしたエンドレスフィルムである。一般的には総厚は100 μ m未満、より好ましく40 μ m未満が良い。フィルムの駆動は駆動ローラー516と従動ローラー517による駆動とテンションにより矢印方向に皺を生じることなく移動する。

【0142】518は、シリコンゴムの如き離型性の良いゴム弾性層を有する加圧ローラーで、総圧79.2～396N（4～20kg）でフィルムを介して加熱体を加圧し、フィルムと圧接回転する。記録材519上の未定着トナー520は、入口ガイド521により定着部に導かれ、上述の加熱により定着画像を得るものである。

【0143】なお、定着フィルム515は、エンドレスベルトで説明したが、シート送り出し軸及び巻き取り軸を使用し、定着フィルムは有端のフィルムであってもよい。

【0144】本発明のトナーに係る物性の測定方法を以下に列挙する。

（1）トナー及び結着樹脂の酸価測定

JIS K0070に記載の測定方法に準拠して行う。
測定装置：電位差自動滴定装置 AT-400（京都電子社製）

装置の校正：トルエン120mlとエタノール30mlの混合溶媒を使用する。

測定温度：25℃

試料調製：トナー1.0g又は結着樹脂0.5gをトルエン120mlに添加して室温（約25℃）で約10時間マグネチックスターラーを用いて攪拌して溶解する。更にエタノール30mlを添加して試料溶液とする。

【0145】（2）THF可溶分の分子量測定

結着樹脂又はトナーのTHF可溶分のTHF（テトラヒドロフラン）を溶媒としたGPCによる分子量分布は次の条件で測定し、分子量800以上を測定するものとする。

【0146】40℃のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてTHFを毎分1mlの流速で流し、THF試料溶液を約100 μ l注入して測定する。試料の分子量測定にあたって

は、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント値との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば東ソー社製あるいは昭和電工社製の分子量が $10^2 \sim 10^7$ 程度のものを用い、少なくとも10点の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。また、検出器にはRI (屈折率) 検出器を用いる。なお、カラムとしては、市販のポリスチレンゲルカラムを複数本組合せるのが良く、例えば昭和電工社製のshodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807、800Pの組合せや、東ソー社製のTSK gel G1000H (HXL)、G2000H (HXL)、G3000H (HXL)、G4000H (HXL)、G5000H (HXL)、G6000H (HXL)、G7000H (HXL)、TSK guard columnの組合せを挙げることができる。

【0147】上記の方法で得られたGPCによる分子量分布から、分子量800以上の分子量積分値に対する分子量50万以上の分子量積分値の割合を算出することによって、分子量50万以上の成分の含有量を求める。

【0148】また、試料は以下の様にして作製する。

【0149】試料をTHF中に入れ、数時間放置した

後、十分振とうしTHFとよく混ぜ (試料の合一体が無くなるまで)、更に12時間以上静置する。その時THF中への放置時間が24時間以上となるようにする。その後、サンプル処理フィルター (ポアサイズ0.2~0.5 μ m、例えばマイシヨリディスクH-25-2 (東ソー社製) などが使用できる。) を通過させたものをGPCの試料とする。また、試料濃度は、樹脂成分が0.5~5mg/mlとなるように調整する。

【0150】(3) テトラヒドロフラン (THF) 不溶分の測定

THF不溶分を測定しようとするトナー試料を0.5乃至1.0g精秤し、円筒ろ紙 (東洋濾紙社製、No. 86R、寸法は外形28mm×高さ100mm) に入れてソックスレー抽出器にかけ、抽出溶媒であるTHFは200ml使用する。抽出はオイルバスの温度を120乃至130℃に制御して使用し、1回の還流に要する時間は120乃至150秒になるように調整する。抽出時間は10時間とする。抽出終了後は円筒ろ紙を70℃で10時間減圧乾燥し、下記式からTHF不溶分を算出する。

【0151】

【数1】

$$\text{THF不溶分 (質量\%)} = \frac{(W1 - (W2 + W3))}{W1 - W3}$$

【0152】(式中、W1はトナー試料の質量、W2は結着樹脂のTHF可溶成分、W3はトナーに含有される結着樹脂以外の成分 (例えば、磁性体、ワックス、外添剤等である) を表す。)

(4) トナーのDSC曲線及びワックスの吸熱ピーク温度の測定

示差走査熱量計 (DSC測定装置)、DSC-7 (パーキンエルマー社製) を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。

【0153】測定試料は2~10mg、好ましくは5mgを精密に秤量する。

【0154】これをアルミバン中に入れ、リファレンスとして空のアルミバンを用い、測定温度範囲30~200℃の間で、昇温速度10℃/minで測定を行う。

【0155】この昇温過程で、温度30~200℃の範囲におけるトナーのDSC曲線及びワックスの吸熱ピークが得られる。この吸熱メインピークの温度をもってワックスの融点とする。

【0156】(5) 結着樹脂のガラス転移温度 (Tg) の測定

示差走査熱量計 (DSC測定装置)、DSC-7 (パーキンエルマー社製) を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。

【0157】測定試料は5~20mg、好ましくは10

mgを精密に秤量する。

【0158】これをアルミバン中に入れ、リファレンスとして空のアルミバンを用い、測定温度範囲30~200℃の間で、昇温速度10℃/minで測定を行う。この昇温過程で、温度40~100℃の範囲におけるメインピークの吸熱ピークが得られる。

【0159】吸熱ピーク前後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点を本発明におけるガラス転移温度Tgとする。

【0160】(6) ワックスの分子量分布の測定
GPC測定装置: GPC-150C (ウォーターズ社)
カラム: GMH-HT30cm2連 (東ソー社製)
温度: 135℃

溶媒: o-ジクロロベンゼン (0.1%アイオノール添加)

流速: 1.0ml/min

試料: 0.15%の試料を0.4ml注入

以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。さらに、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって算出される。

【0161】(7) トナーの接触角の測定

トナーの接触角は接触角計 (FACE接触角測定装置、協和界面科学社製) を用いる。測定は約10gのトナー

を約2000N/cm²の圧力で2分間圧縮成型して直径25mm、厚さ約10mmの円盤状の試料に成型する。これを内径約27mmのガラス製サンプルビン（例えば、スナップカップNo. 30）に入れ、100～120℃に加熱されたホットプレート上でテフロン（登録商標）製のシートを介して5～10分間50～100N/cm²の圧力をかける。トナーが熔融・軟化したならば、室温まで冷却する。サンプルビンを破壊してトナーの熔融・成型物を取り出す。これを#280→#800→#1500の研摩材を用いて順次研摩することにより直径約27mm、厚さ約5mmの円盤状の接触角測定用試料を作製する。接触角の測定面は目視で傷がないように仕上げる。

【0162】なお、接触角の測定には市販の精製水を使用し、各試料について5回接触角を測定してその平均値をもってトナーの接触角とする。

【0163】(8) トナーの粒度分布の測定
本発明のトナーの粒度分布測定は、コールターカウンター-TA-II型あるいはコールターマルチサイザー（ベックマン・コールター社製）を用いる。電解液は、1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。例えば、ISOTON R-II（ベックマン・コールター社製）が使用できる。測定法としては、前記電解水溶液100～150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1～5ml加え、更に測定試料を2～20mg加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1～3分間分散処理を行い、前記測定装置により、アパーチャーとして100μmアパーチャーを用いて、2μm以上のトナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出した。それから本発明に係る体積分布から求めた重量基準（各チャンネルの代表値とする）の重量平均径（D₄）を求めた。

【0164】チャンネルとしては、2.00～2.52μm未満；2.52～3.17μm未満；3.17～4.00μm未満；4.00～5.04μm未満；5.04～6.35μm未満；6.35～8.00μm未満；8.00～10.08μm未満；10.08～12.72μm未満；12.72～16.00μm未満；16.00～20.02μm未満；20.02～25.40μm未満；25.40～32.00μm未満；32.00～40.30μm未満の13チャンネルを用いる。

【0165】(9) トナーに含有されるイオウ原子含有量の測定

トナーに含有されるイオウ原子含有量は、蛍光X線分析装置SYSTEM3080（理学電気工業社製）を使用し、JIS K0119蛍光X線分析通則に従って、蛍光X線分析を行うことにより測定することができる。

【0166】(10) 磁性酸化鉄中の異種元素含有量の

測定

磁性酸化鉄中の元素は、蛍光X線分析装置SYSTEM3080（理学電気工業社製）を使用し、JIS K0119蛍光X線分析通則に従って、蛍光X線分析を行うことにより測定することができる。

【0167】(11) 磁性酸化鉄中の異種元素含有分布の測定

磁性酸化鉄中の異種元素の含有分布については、塩酸又はフッ酸溶解しながらの元素量をプラズマ発光分布（ICP）により測定定量し、各元素の全溶時の濃度に対する各溶解時の各元素濃度からその溶解率を求めることにより得られる。

【0168】(12) 磁性体の個数平均粒径の測定

磁性体の個数平均粒径の測定は、透過型電子顕微鏡により拡大率4万倍で拡大撮影した写真を用いて、ランダムに300個の磁性体を選びデジタイザーで測定することにより求めることができる。

【0169】(13) 磁性体の磁気特性の測定

磁性体の磁気特性は、振動試料型磁力計VSM-3S-15（東英工業社製）を用いて外部磁場795.8kA/mの下で測定する。

【0170】(14) 磁性体及び外添剤微粉体のBET方で測定した比表面積の測定

磁性体及び外添剤微粉体の比表面積は、BET法に従って、比表面積測定装置オートソープ1（湯浅アイオニクス社製）を用いて試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いて比表面積を算出する。

【0171】(15) トナーの誘電正接の測定

4284AプレジジョンLCRメーター（ヒューレット・パッカード社製）を用いて、1kHz及び1MHzの周波数で校正後、周波数100kHzにおける複素誘電率の測定値から誘電正接（ $\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$ ）を算出する。

【0172】磁性トナーを0.7g（非磁性トナーであれば0.4g）秤量し、39200kPa（400kg/cm²）の荷重を2分間かけて、直径25mm、厚さ1mm以下（好ましくは0.5～0.9mm）の円盤状の測定試料に成型する。この測定試料を直径25mmの誘電率測定治具（電極）を装着したARES（レオメトリック・サイエンティフィック・エフ・イー社製）に装着し、温度130℃まで加熱して熔融固定する。その後、温度25℃まで冷却し、0.49N（50g）の荷重をかけた状態で100kHzの周波数一定として、毎分2℃の昇温速度で15秒毎に測定値を取り込みながら、150℃まで加熱することにより得られる。

【0173】(16) 無機微粉体のメタノールウェッタビリティの測定

トナーに添加されている無機微粉体のメタノールウェッタビリティは、粉体濡れ性試験機（WET-100P、レスカ社製）を用いて測定することができる。10

0mlのビーカーに純水(イオン交換水または市販の精製水)50mlを入れ、無機微粉体0.2gを精秤して添加し、攪拌しながらメタノールを3ml/分の割合で滴下する。水溶液に無機微粉体が沈降、分散しはじめると溶液の透過度が低下するので、この時のメタノール滴下量(ml)をメタノールウェットビリティとする。

【0174】(17)トナー粒子の円形度の測定
トナー粒子の円形度はFPIA-1000(東亜医用電子社製)を用いて測定することができる。測定の概略は、東亜医用電子社(株)発行のFPIA-1000のカタログ(1995年6月版)、測定装置の操作マニュアル等に記載されているが、具体的な測定方法としては、不純物を除去した水100~150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩を0.1~0.5ml加え、トナー試料を0.1~0.5g程度加える。試料を分散した懸濁液は超音波(50kHz、120W)を1~3分間照射し、カット率が大きくなった場合でも装置の精度が保てるだけの粒子濃度を維持することができる様に懸濁液におけるトナーの粒子数を1.2~2.0万個/ μ lとして、上記フロー式粒子像測定装置を用い、0.60 μ m以上159.21 μ m未満の円相当径を有する粒子の円形度分布を測定することに求めることができる。

【0175】

【実施例】以下、実施例によって本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0176】含イオウ重合体の製造:

【含イオウ重合体の製造例1】還流管、攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下装置及び減圧装置を備えた加圧可能な反応容器に、溶媒としてメタノール250質量部、2-ブタノン150質量部及び2-プロパノール100質量部、モノマーとしてスチレン65質量部、アクリル酸n-ブチル28質量部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸7質量部を添加して攪拌しながら還流温度まで加熱した。重合開始剤である2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)3質量部を2-ブタノン20質量部で希釈した溶液を1時間かけて滴下して5時間攪拌を継続し、更に2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)1質量部を2-ブタノン20質量部で希釈した溶液を30分かけて滴下して更に5時間攪拌して重合を終了した。重合溶媒を減圧留去した後得られた重合体を、150メッシュのスクリーンを装着したカッターミルを用いて100 μ m以下に粗粉砕した。

【0177】得られた含イオウ重合体のガラス転移温度(Tg)は74℃、重量平均分子量(Mw)は28000、酸価は29mg KOH/gであった。これを含イオウ重合体(S-1)とする。

【0178】【含イオウ重合体の製造例2】含イオウ重合体の製造例1において、モノマーをスチレン93質量

部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸7質量部、ジビニルベンゼン0.1質量部とし、重合開始剤を90分かけて滴下した以外は同様にして、含イオウ重合体(S-2)を得た。

【0179】得られた含イオウ重合体(S-2)のTgは103℃であり、Mwは184000、酸価は21mg KOH/gであった。

【0180】【含イオウ重合体の製造例3】含イオウ重合体の製造例1において、モノマーをスチレン53質量部、アクリル酸n-ブチル40質量部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸7質量部とし、重合反応を還流温度で行った以外は同様にして、含イオウ重合体(S-3)を得た。

【0181】得られた含イオウ重合体(S-3)のTgは36℃、Mwは4300、酸価は27mg KOH/gであった。

【0182】【含イオウ重合体の製造例4】含イオウ重合体の製造例1において、重合溶媒をトルエン900質量部とし、モノマーをスチレン71質量部、アクリル酸n-ブチル26質量部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸3質量部とし、重合開始剤を2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)2質量部として、90℃で8時間重合反応を行った以外は同様にして、含イオウ重合体(S-4)を得た。

【0183】得られた含イオウ重合体(S-4)のTgは39℃、Mwは20000、酸価は9mg KOH/gであった。

【0184】【含イオウ重合体の製造例5】含イオウ重合体の製造例1において、重合溶媒をメタノール300質量部、トルエン100質量部とし、モノマーをスチレン570質量部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸30質量部とし、重合開始剤をラウロイルパーオキサイド12質量部として、65℃で10時間重合反応を行った以外は同様にして、含イオウ重合体(S-5)を得た。

【0185】得られた含イオウ重合体(S-5)のTgは69℃、Mwは3500、酸価は17mg KOH/gであった。

【0186】【含イオウ重合体の製造例6】含イオウ重合体の製造例1において、重合溶媒をメタノール50質量部、キシレン1000質量部とし、モノマーをスチレン700質量部、メタクリル酸n-ブチル200質量部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸100質量部とし、重合開始剤を2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)60質量部として、80℃で5時間重合反応を行った以外は同様にして、含イオウ重合体(S-6)を得た。

【0187】得られた含イオウ重合体(S-6)のTgは79℃、Mwは10500、酸価は29mg KOH/gであった。

【0188】[含イオウ重合体の製造例7] 含イオウ重合体の製造例1において、重合溶媒をキシレン200質量部として、第1段階の重合反応として、スチレン35質量部、アクリル酸ブチル10質量部及び重合開始剤として1, 1-ビス(4-ブチルペルオキシ)-2-メチルシクロヘキサン3質量部を滴下してキシレンの還流温度で8時間保持した。次に第2段階の重合反応として、反応容器を120℃まで加熱してスチレン30質量部、アクリル酸ブチル18質量部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸7質量部及びキシレン50質量部からなるモノマー組成物を1時間かけて滴下し、その温度を5時間保持し重合反応を終了した。キシレンを減圧留去することにより含イオウ重合体(S-7)を得た。

【0189】得られた含イオウ重合体(S-7)のTgは72℃、Mwは27000、酸価は30.3mg KOH/gであった。

【0190】[含イオウ重合体の製造例8] 含イオウ重合体の製造例1において、重合溶媒及び重合開始剤を添加せずにモノマーであるスチレン70質量部、アクリル酸n-ブチル27質量部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸3質量部を仕込み、120℃まで昇温して塊状重合を8時間行った。次いで、キシレン50質量部を添加して110℃まで冷却し、4-ブチル

トナーに係る結着樹脂の製造:

(低分子量ポリエステル樹脂の製造)

[樹脂製造例1]

フマル酸	42モル%
無水トリメリット酸	20モル%
式(A)で表せるビスフェノールA誘導体 (R:エチレン基、x+y=2.4)	12モル%
式(A)で表せるビスフェノールA誘導体 (R:プロピレン基、x+y=2.2)	26モル%

上記カルボン酸及びアルコールを冷却管、攪拌機、温度計、窒素導入管及び減圧装置を備えた反応容器に投入した後に、エステル化触媒としてジブチル錫オキシドを添加して窒素雰囲気下で160℃まで加熱した。ついで、約50hPaまで減圧して200℃まで加熱し、その温度及び圧力を3時間保持してエステル化反応を終了し

[樹脂製造例2]

テレフタル酸	26モル%
無水ドデセニルコハク酸	24モル%
無水トリメリット酸	19モル%
式(A)で表せるビスフェノールA誘導体 (R:エチレン基、x+y=2.4)	13モル%
式(A)で表せるビスフェノールA誘導体 (R:プロピレン基、x+y=2.2)	18モル%

上記カルボン酸及びアルコールを使用した以外は樹脂製造例1と同様にして、THF不溶分を実質的に含有しない、44mg KOH/gの酸価を有する低分子量ポリエ

ペルオキシ-2-エチルヘキサノエート1質量部を溶解したキシレン溶液50質量部を6時間かけて滴下し、更に1時間攪拌した以外は同様にして、含イオウ重合体(S-8)を得た。

【0191】得られた含イオウ重合体(S-8)のTgは58℃、Mwは27万、酸価は8mg KOH/gであった。

【0192】[含イオウ重合体の製造例9] 含イオウ重合体の製造例1において、モノマーを4-4-ブチルスチレン93質量部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸7質量部からなるモノマー混合物を使用した以外は同様にして、Tgが133℃、Mwは14000、酸価は22mg KOH/gである含イオウ重合体(S-9)を得た。

【0193】[含イオウ重合体の製造例10] 含イオウ重合体の製造例1において、重合溶媒をメタノール300質量部、トルエン100質量部とし、モノマーをスチレン540質量部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸60質量部とし、重合開始剤をラウロイルパーオキサイド60質量部として、還流温度で10時間重合反応を行った以外は同様にして、Tgが27℃、Mwは1700、酸価は35mg KOH/gである含イオウ重合体(S-10)を得た。

【0194】

た。

【0195】得られたポリエステルはTHF不溶分を実質的に含有せず、26mg KOH/gの酸価を有していた。これを低分子量ポリエステル樹脂(PL-1)とする。

【0196】

ステル樹脂(PL-2)を得た。

【0197】

(高分子量ポリエステル樹脂の製造)

[樹脂製造例3]

フマル酸	17モル%
無水トリメリット酸	39モル%
式(A)で表せるビスフェノールA誘導体 (R:エチレン基、 $x+y=2.4$)	21モル%
式(A)で表せるビスフェノールA誘導体 (R:プロピレン基、 $x+y=2.2$)	23モル%

上記カルボン酸及びアルコールを冷却管、攪拌機、温度計、窒素導入管及び減圧装置を備えた反応容器に投入した後、エステル化触媒としてジブチル錫オキシドを添加して窒素雰囲気下で160℃まで加熱した。ついで、約50hPaまで減圧して220℃まで加熱し、その温度及び圧力を9時間保持してエステル化反応を終了し

[樹脂製造例4]

テレフタル酸	26モル%
無水ドデセニルコハク酸	24モル%
無水トリメリット酸	19モル%
式(A)で表せるビスフェノールA誘導体 (R:エチレン基、 $x+y=2.4$)	13モル%
式(A)で表せるビスフェノールA誘導体 (R:プロピレン基、 $x+y=2.2$)	18モル%

上記カルボン酸及びアルコールを使用した以外は製造例樹脂3と同様にして、THF不溶分を約29質量%含有し、約14mg KOH/gの酸価を有するポリエステル樹脂(PH-2)を得た。

【0200】(低分子量ビニル系重合体の製造)

[樹脂製造例5] 還流管、攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下装置及び減圧装置を備えた反応容器にキシレン200質量部を投入し、窒素雰囲気下、還流温度まで加熱した。次に、スチレン77質量部、アクリル酸ブチル20質量部、マレイン酸モノブチル3質量部からなるモノマー混合物、重合開始剤(ジ-*t*-ブチルパーオキシド)3.2質量部をキシレン10質量部に溶解した溶液を1時間かけて滴下した。滴下終了後、更に4時間還流し、減圧下キシレンを留去することで低分子量ビニル系重合体(VL-1)を得た。

【0201】得られた重合体(VL-1)のT_gは61℃、M_wは11000、酸価は9mg KOH/gであった。

【0202】[樹脂製造例6] 樹脂製造例5において、スチレン74質量部、アクリル酸ブチル21質量部、マレイン酸モノブチル6質量部及び重合開始剤(ジ-*t*-ブチルパーオキシド)の添加量を4質量部とした以外は同様にして重合体(VL-2)を得た。

【0203】得られた重合体(VL-2)のT_gは60℃、M_wは6400、酸価は17mg KOH/gであった。

【0204】[樹脂製造例7] 樹脂製造例5において、スチレン72質量部、アクリル酸ブチル27質量部、マ

た。

【0198】得られたポリエステルはテトラヒドロフラン(THF)不溶分を約27質量%含有し、約25mg KOH/gの酸価を有していた。これをポリエステル樹脂(PH-1)とする。

【0199】

レイン酸モノブチル1質量部及び重合開始剤(ジ-*t*-ブチルパーオキシド)の添加量を2.5質量部とした以外は同様にして重合体(VL-3)を得た。

【0205】得られた重合体(VL-3)のT_gは56℃、M_wは23000、酸価は3mg KOH/gであった。

【0206】(高分子量ビニル系重合体の製造)

[樹脂製造例8] スチレン70質量部、アクリル酸ブチル30質量部、マレイン酸モノブチル2質量部及び*tert*-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.25質量部からなるモノマー混合物を、ポリビニルアルコール2質量部と脱気したイオン交換水200質量部を入れた還流管、攪拌機、温度計及び窒素導入管を備えた反応容器に投入して懸濁する。窒素を通気しながら77℃まで加熱し、その温度で20時間保持し、次にベンゾイルパーオキシド0.5質量部を添加して更に4時間保持して、95℃まで加熱してその温度で2時間保持して重合反応を終了した。

【0207】反応終了後の懸濁液を分別し、水洗、乾燥することにより、T_gが59℃、M_wは796000、酸価は7mg KOH/g、THF不溶分を実質的に含有しない重合体(VH-1)を得た。

【0208】[樹脂製造例9] 樹脂製造例8において、スチレン69.5質量部、アクリル酸ブチル28.5質量部、マレイン酸モノブチル2質量部及び重合開始剤(2,2'-ビス(4,4'-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン)0.2質量部からなるモノマー混合物を使用して、重合反応温度を75℃とした以

外は同様にして重合体 (VH-2) を得た。

【0209】得られた重合体 (VH-2) のTgは57℃、Mwは1403000、酸価は6mg KOH/gであり、THF不溶分を4.5質量%であった。

【0210】[樹脂製造例10] スチレン75質量部、アクリル酸ブチル20.5質量部、マレイン酸モノブチル4質量部、ジビニルベンゼン0.5質量部及び重合開始剤(2,2'-ビス(4,4'-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン)0.2質量部からなるモノマー組成物を用いた以外は樹脂製造例9と同様にして重合体 (VH-3) を得た。

【0211】得られた重合体 (VH-3) のTgは62℃、Mwは37万、酸価は12mg KOH/gであった。

【0212】(ビニル系重合体からなる結着樹脂の製造)

[樹脂製造例11] 還流管、攪拌機、温度計及び減圧装置を備えた混合容器に、重合体 (VL-1) 75質量部、重合体 (VH-2) 25質量部及び表2に示すワックス(3) 5質量部をキシレン200質量部に添加し

トナーの製造:

[実施例1]

・低分子量ポリエステル樹脂 (PL-1)	30質量部
・高分子量ポリエステル樹脂 (PH-1)	70質量部
・磁性体 (平均粒径0.22 μ m、保磁力9.6kA/m、飽和磁化83Am ² /kg、 残留磁化15Am ² /kg)	90質量部
・含イオウ重合体 (S-1)	2質量部
・荷電制御剤 (3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸2モルとアルミニウム原子1モルからなる 有機アルミニウム化合物)	1質量部
・ワックス(3)	5質量部

上記原料混合物を130℃に加熱された2軸混練押出機によって熔融混練を行った。混練物は放冷後、カッターミルで粗粉碎した後、ジェットミルで微粉碎したところ良好な粉砕性を示し、重量平均粒径7.4 μ m、粒径10.1 μ m以上の粒子を6.8体積%有する微粉碎品を得、更に得られた微粉碎物を風力分級機で分級し、トナー粒子を得た。

【0218】このトナー粒子100質量部に、疎水性乾式シリカ(メタノールウェットビリティー:70%、BET比表面積:200m²/g)1質量部をヘンシェルミキサーにより外添添加し磁性トナー(1)を得た。得られた磁性トナー(1)は、重量平均粒径7.6 μ mであり、円形度(a)が0.950以上の粒子を67%含有し、粒径10.1 μ m以上の粒子を6.1体積%含有していた。

【0219】この磁性トナー(1)は、表3に示すように、THF不溶分を結着樹脂100質量部に対して27質量%含有しており、THF可溶分の分子量を測定した

た。攪拌しながら、還流温度まで加熱し、そのまま2時間攪拌混合した。次にキシレンを減圧留去することにより結着樹脂(B-1)を得た。

【0213】[樹脂製造例12] 重合体 (VL-2) 75質量部及び重合体 (VH-1) 25質量部に重合体成分をそれぞれ変更した以外は樹脂製造例11と同様にして結着樹脂(B-2)を得た。

【0214】[樹脂製造例13] 重合体 (VL-3) 75質量部及び重合体 (VH-3) 25質量部に重合体成分をそれぞれ変更した以外は樹脂製造例11と同様にして結着樹脂(B-3)を得た。

【0215】[樹脂製造例14] 樹脂製造例11において、ワックス(3)のかわりに表2に示すワックス(1):3質量部とワックス(3):3質量部を添加した以外は同様にして結着樹脂(B-4)を得た。

【0216】[製造例樹脂15] 樹脂製造例11において、ワックス(3)のかわりに表2に示すワックス(1):3質量部とワックス(5):3質量部を添加した以外は同様にして結着樹脂(B-5)を得た。

【0217】

ところ、ピーク分子量7100、分子量10万以上乃至1000万未満の成分を3質量%含有し、周波数100kHzで測定した誘電正接(tan δ)は、温度107℃に極大値を有し、その極大値は4.5 $\times 10^{-2}$ であった。また、トナー粒子には含イオウ重合体に起因するイオウ原子を約100ppm含有しており、トナーの酸価は14mg KOH/gであった。

【0220】このトナーを用いて、常温・常湿(気温25℃、湿度60%)環境でキャノン製デジタル複写機GP-215(プロセススピード105mm/秒、サーフ定着)及びキャノン製複写機NP-6650(プロセススピード320mm/秒、熱ロール定着)の定着器からトナーのクリーニング部材を取り外す改造を加え、画像特性及び定着器の加熱部材(耐熱フィルム、加熱ローラー、加圧ローラー)のトナーの付着状態を観察し、評価したところ、表7に示す様に良好な結果が得られた。耐久評価の画出し枚数は、GP-215では2万枚、NP-6650では5万枚とした。

【0221】次に高温・高湿（気温30℃、湿度80％）環境で画像特性の評価を行ったところ、表7に示す様に良好な結果が得られた。耐久初期の画像の評価は、10枚目の画像を用いて行った。更に2000枚まで画出しを続け、その後、24時間同環境に放置し、再び、画出しを行った。その際の10枚目の画像を用いて、24時間放置の評価を行った。

【0222】また、GP-215及びNP-6650の定着器を取り外して外部駆動装置及び温度制御装置をつけ、定着スピードをそれぞれの複写機と同じに設定して定着温度を変えながら、画像濃度1.0となるようなトナーを現像した20mm×20mmの定着テスト用の未定着画像を使用して定着試験を行ったところ、表7に示す様に良好な結果が得られた。

【0223】【実施例2～4】実施例1において微粉碎条件を変更して粒径の異なるトナー粒子を製造した以外は、実施例1と同様にして本発明のトナー（2）～（4）を製造し、実施例1と同様に評価した結果を表7に示す。

【0224】【実施例5～16】表3に示す含イオウ重合体を使用した以外は実施例1と同様にしてトナー（5）～（16）を製造したが、微粉碎における粉砕性は実施例1のトナー（1）よりは若干劣るものであった。実施例1と同様に評価した結果を表7に示す。

【0225】【実施例17】実施例1において荷電制御剤（3，5-ジ-*tert*-ブチルサリチル酸2モルとアルミニウム原子1モルからなる有機アルミニウム化合物）を含有させなかった以外は実施例1と同様にしてトナー（17）を製造した。この場合、微粉碎における粉砕性は実施例1のトナー（1）より若干劣り、得られた微粉碎品は重量平均粒径7.4μmであり、粒径12.7μm以上の粒子を4.7体積%含有していた。実施例1と同様に評価した結果を表7に示す。

【0226】【実施例18】実施例1において、結着樹脂として低分子量ポリエステル（PL-1）30質量部及び高分子量ポリエステル（PH-2）70質量部を使用するように変更した以外は実施例1と同様にしてトナー（18）を製造し、実施例1と同様に評価した結果を表7に示す。

【0227】【実施例19】実施例1において、結着樹脂として低分子量ポリエステル（PL-2）70質量部及び高分子量ポリエステル（PH-1）30質量部を使用するように変更した以外は実施例1と同様にしてトナー（19）を製造し、実施例1と同様に評価した結果を表7に示す。

【0228】【実施例20】実施例1において、結着樹脂としてビニル系重合体（B-1）を105質量部使用するように変更した以外は実施例1と同様にしてトナー

（20）を製造し、実施例1と同様に評価した結果を表8に示す。

【0229】【実施例21】実施例1において、結着樹脂としてビニル系重合体（B-2）を105質量部使用するように変更した以外は実施例1と同様にしてトナー（21）を製造し、実施例1と同様に評価した結果を表8に示す。

【0230】【実施例22】実施例1において、結着樹脂としてビニル系重合体（B-3）を105質量部使用するように変更した以外は実施例1と同様にしてトナー（22）を製造し、実施例1と同様に評価した結果を表8に示す。

【0231】【実施例23】実施例1において、結着樹脂としてビニル系重合体（B-4）を107質量部使用するように変更した以外は実施例1と同様にしてトナー（23）を製造し、実施例1と同様に評価した結果を表8に示す。

【0232】【実施例24】実施例1において、結着樹脂としてビニル系重合体（B-5）を107質量部使用するように変更した以外は実施例1と同様にしてトナー（24）を製造し、実施例1と同様に評価した結果を表8に示す。

【0233】【実施例25～30】含イオウ重合体として、表4に示す含イオウ重合体を使用するように変更した以外は実施例20と同様にしてトナー（25）～（30）を製造し、実施例1と同様に評価した結果を表8に示す。

【0234】【比較例1～3】実施例1において、含イオウ重合体として、含イオウ重合体（S-8）～（S-10）を使用するように変更した以外は同様にして比較用トナー（1）～（3）を製造した。分析及び評価結果を表5と7に示す。

【0235】【比較例4】実施例1において、含イオウ重合体を添加しなかった以外は同様にして比較用トナー（4）を製造した。分析及び評価結果を表5と7に示す。

【0236】【比較例5～7】実施例20において、含イオウ重合体として、含イオウ重合体（S-8）～（S-10）を使用するように変更した以外は同様にして比較用トナー（5）～（7）を製造した。分析及び評価結果を表6と8に示す。

【0237】【比較例8】実施例20において、含イオウ重合体を添加しなかった以外は同様にして比較用トナー（8）を製造した。分析及び評価結果を表6と8に示す。

【0238】

【表2】

	ワックスの種類	ピーク分子量	Mw/Mn	DSC 曲線における 吸熱ピーク温度	DSC 曲線における 吸熱ピーク温度
ワックス(1)	α-ラइनワックス	510	1.3	81℃	測定されず
ワックス(2)	マリン酸変性 α-ラइनワックス	2700	6.9	123℃	測定されず
ワックス(3)	炭化水素系ワックス	960	1.6	106℃	測定されず
ワックス(4)	式(1)で A: 水素基	800	1.8	109℃	測定されず
ワックス(5)	エチレン/α-ラइन=5:95 (質量比) 共重合体ワックス	3200	11.0	139℃	測定されず
ワックス(1): 3 質量部とワックス(3): 3 質量 部からなるワックスの混合物		510	1.5	81℃	105℃
ワックス(1): 3 質量部とワックス(5): 3 質量 部からなるワックスの混合物		510	9.6	82℃	138℃

【0239】

【表3】

	配合割合	100kHzでの誘電正接		接触角	平均厚	10.0μm以上の粒子数	円形度(a)=0.560以上の粒子数	1μm粒子の付含有量	1μm-酸価	TGF不溶分	1μm分子重量	分子重量10万～1000万の成分
		極大値	温度									
実施例1	S-1:2質量部	4.5×10^{-2}	107℃	126度	7.6μm	6.1体積%	67%	約100ppm	14mgKOH/g	27質量%	7100	3質量%
実施例2	S-1:2質量部	4.3×10^{-2}	105℃	128度	6.4μm	1.9体積%	76%	約100ppm	14mgKOH/g	27質量%	7100	3質量%
実施例3	S-1:2質量部	9.2×10^{-2}	103℃	129度	8.8μm	8.4体積%	61%	約100ppm	14mgKOH/g	27質量%	7100	3質量%
実施例4	S-1:2質量部	3.0×10^{-2}	103℃	119度	10.9μm	4.9体積%	57%	約100ppm	14mgKOH/g	27質量%	7100	3質量%
実施例5	S-1:0.1質量部	9.0×10^{-2}	103℃	120度	7.5μm	8.4体積%	58%	約10ppm	14mgKOH/g	31質量%	7000	2質量%
実施例6	S-1:7質量部	4.5×10^{-2}	108℃	116度	7.7μm	6.7体積%	67%	約700ppm	15mgKOH/g	24質量%	7200	4質量%
実施例7	S-2:2質量部	9.8×10^{-2}	103℃	121度	7.5μm	6.3体積%	68%	約70ppm	14mgKOH/g	29質量%	7000	3質量%
実施例8	S-3:2質量部	5.6×10^{-2}	103℃	109度	7.7μm	6.0体積%	70%	約80ppm	14mgKOH/g	25質量%	7200	4質量%
実施例9	S-4:2質量部	9.1×10^{-2}	103℃	116度	7.4μm	7.3体積%	60%	約30ppm	14mgKOH/g	25質量%	7000	4質量%
実施例10	S-4:0.1質量部	2.9×10^{-2}	103℃	118度	7.4μm	9.3体積%	55%	10ppm以下	14mgKOH/g	28質量%	6800	1質量%
実施例11	S-4:7質量部	9.1×10^{-2}	103℃	115度	7.4μm	7.0体積%	65%	約180ppm	15mgKOH/g	21質量%	7200	5質量%
実施例12	S-5:2質量部	9.3×10^{-2}	103℃	117度	7.4μm	9.1体積%	58%	約50ppm	15mgKOH/g	32質量%	7000	2質量%
実施例13	S-6:2質量部	9.9×10^{-2}	104℃	122度	7.5μm	8.7体積%	58%	約110ppm	15mgKOH/g	30質量%	7000	1質量%
実施例14	S-6:0.1質量部	2.6×10^{-2}	103℃	113度	7.4μm	10体積%	57%	10ppm以下	14mgKOH/g	34質量%	6800	1質量%
実施例15	S-6:7質量部	4.1×10^{-2}	104℃	112度	7.4μm	5.7体積%	69%	約720ppm	14mgKOH/g	28質量%	7200	3質量%
実施例16	S-7:2質量部	4.5×10^{-2}	104℃	127度	7.5μm	5.6体積%	73%	約100ppm	14mgKOH/g	23質量%	7400	5質量%
実施例17	S-1:2質量部	5.3×10^{-2}	103℃	115度	7.9μm	4.4体積%	75%	約100ppm	15mgKOH/g	10質量%	7700	13質量%
実施例18	S-1:2質量部	5.6×10^{-2}	103℃	118度	7.9μm	6.1体積%	66%	約100ppm	8mgKOH/g	6質量%	12700	14質量%
実施例19	S-1:2質量部	2.8×10^{-2}	105℃	116度	7.5μm	8.7体積%	66%	約100ppm	83mgKOH/g	37質量%	4300	1質量%

【0240】

【表4】

	含(代)重合率	100kHzでの誘電正接		接触角	トナ 重量 平均径	1.0μm 以上のトナ 粒子数	円形度(a)= 0.950以上の 粒子数	トナ粒子の 付着有量	トナ線面	THF 不溶分	トナ 分子重	トナ・トナ 分子重
		極大値	温度									
実施例 20	S-12 質量部	4.8×10^{-2}	124℃	126度	6.4μm	2.1 体積%	73%	約100ppm	5mg KOH/g	9 質量%	11000	53万 7000
実施例 21	S-12 質量部	5.3×10^{-2}	126℃	123度	6.6μm	1.6 体積%	76%	約100ppm	9mg KOH/g	17 質量%	7000	37万 3000
実施例 22	S-12 質量部	2.8×10^{-2}	111℃	118度	6.3μm	5.2 体積%	66%	約100ppm	3mg KOH/g	2 質量%	21000	25万 8000
実施例 23	S-12 質量部	4.2×10^{-2}	118℃	122度	6.4μm	1.1 体積%	78%	約100ppm	5mg KOH/g	7 質量%	11000	53万 8000
実施例 24	S-12 質量部	4.7×10^{-2}	120℃	120度	6.4μm	1.3 体積%	77%	約100ppm	5mg KOH/g	11 質量%	11000	53万 5000
実施例 25	S-22 質量部	3.5×10^{-2}	126℃	121度	6.2μm	2.4 体積%	69%	約100ppm	5mg KOH/g	10 質量%	10000	51万 4000
実施例 26	S-32 質量部	9.1×10^{-2}	125℃	121度	6.6μm	3.7 体積%	70%	約90ppm	5mg KOH/g	8 質量%	13000	54万 1000
実施例 27	S-42 質量部	3.6×10^{-2}	123℃	119度	6.4μm	2.3 体積%	72%	約30ppm	5mg KOH/g	8 質量%	13000	54万 6000
実施例 28	S-52 質量部	3.2×10^{-2}	122℃	116度	6.2μm	3.6 体積%	66%	約80ppm	5mg KOH/g	12 質量%	10500	51万 2000
実施例 29	S-62 質量部	2.9×10^{-2}	120℃	118度	6.2μm	2.5 体積%	68%	約80ppm	5mg KOH/g	11 質量%	10000	53万 2000
実施例 30	S-72 質量部	5.1×10^{-2}	122℃	123度	6.5μm	2.1 体積%	74%	約100ppm	5mg KOH/g	6 質量%	12000	54万 5000

【0241】

【表5】

【0242】
【表6】

	合剤配合体	100kHzでの誘電正接		接触角	平均径	10.1 μ m 以上の平均 粒子数	円形度(a)= 0.560以上の 粒子数	1 μ m以下の 含有量	1 μ m以下の 含有量	TSP 不溶分	平均 分子量	分子量10万 ～100万 の成分
		極大値	温度									
比較例1	R-8:2質量部	6.8×10^{-2}	97℃	98度	7.6 μ m	14.1 体積%	50%	10ppm以下	9mgKOH/g	61 質量%	16300	17 質量%
比較例2	R 9:2 質量部	6.2×10^{-2}	95℃	98度	7.6 μ m	12.7 体積%	53%	10ppm以下	9mgKOH/g	52 質量%	15300	0.3 質量%
比較例3	R-10:2 質量部	4.2×10^{-2}	95℃	98度	7.8 μ m	13.5 体積%	52%	約100ppm	7mgKOH/g	53 質量%	16100	3 質量%
比較例4	添加せず	6.8×10^{-2}	103℃	101度	7.8 μ m	13.7 体積%	52%	10ppm以下	6mgKOH/g	56 質量%	16600	2 質量%

【0243】
【表7】

	合剤配合体	100kHzでの誘電正接		接触角	平均径	10.1 μ m 以上の平均 粒子数	円形度(a)= 0.560以上の 粒子数	1 μ m以下の 含有量	1 μ m以下の 含有量	TSP 不溶分	平均 分子量	分子量10万 ～100万 の成分
		極大値	温度									
比較例5	R-8:2質量部	2.2×10^{-2}	97℃	102度	6.4 μ m	11.1 体積%	52%	10ppm以下	1mgKOH/g	1 質量%未満	33000	18万 2000
比較例6	R 9:2 質量部	2.1×10^{-2}	132℃	95度	6.6 μ m	11.3 体積%	53%	10ppm以下	2mgKOH/g	1 質量%未満	37000	17万 5000
比較例7	R-10:2 質量部	2.3×10^{-2}	97℃	98度	6.3 μ m	10.6 体積%	53%	約100ppm	2mgKOH/g	1 質量%未満	41000	15万 3000
比較例8	添加せず	1.9×10^{-2}	98℃	103度	6.4 μ m	12.1 体積%	54%	10ppm以下	2mgKOH/g	1 質量%未満	32000	18万 5000

高温・高温環境での現象性評価										高温・高温環境での現象性評価									
GP-215										NP-5550									
画像濃度					定着部材の					定着部材の					定着性評価				
耐久初期		耐久後			低湿定着性		耐H ₂ O性			低湿定着性		耐H ₂ O性			低湿定着性		耐H ₂ O性		
耐久初期	耐久後	耐久初期	耐久後	耐久後	低湿定着性	耐H ₂ O性	低湿定着性	耐H ₂ O性	耐H ₂ O性	低湿定着性	耐H ₂ O性	低湿定着性	耐H ₂ O性	耐H ₂ O性	低湿定着性	耐H ₂ O性	低湿定着性	耐H ₂ O性	耐H ₂ O性
実施例 1	1.41	1.42	1.40	1.42	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42
実施例 2	1.42	1.40	1.40	1.42	1.42	1.44	1.42	1.44	1.44	1.40	1.42	1.40	1.42	1.44	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42
実施例 3	1.39	1.42	1.40	1.42	1.42	1.44	1.42	1.44	1.44	1.40	1.42	1.40	1.42	1.44	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42
実施例 4	1.37	1.38	1.38	1.40	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42	1.40	1.42	1.40	1.42	1.44	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42
実施例 5	1.36	1.36	1.36	1.40	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42	1.40	1.42	1.40	1.42	1.44	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42
実施例 6	1.43	1.38	1.38	1.40	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42	1.40	1.42	1.40	1.42	1.44	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42
実施例 7	1.42	1.40	1.40	1.42	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42	1.40	1.42	1.40	1.42	1.44	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42
実施例 8	1.42	1.40	1.40	1.42	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42	1.40	1.42	1.40	1.42	1.44	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42
実施例 9	1.41	1.40	1.40	1.42	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42	1.40	1.42	1.40	1.42	1.44	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42
実施例 10	1.41	1.40	1.40	1.42	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42	1.40	1.42	1.40	1.42	1.44	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42
実施例 11	1.39	1.39	1.39	1.40	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42	1.40	1.42	1.40	1.42	1.44	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42
実施例 12	1.40	1.42	1.42	1.40	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42	1.40	1.42	1.40	1.42	1.44	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42
実施例 13	1.42	1.42	1.42	1.40	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42	1.40	1.42	1.40	1.42	1.44	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42
実施例 14	1.41	1.43	1.43	1.40	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42	1.40	1.42	1.40	1.42	1.44	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42
実施例 15	1.41	1.42	1.42	1.40	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42	1.40	1.42	1.40	1.42	1.44	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42
実施例 16	1.39	1.40	1.40	1.42	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42	1.40	1.42	1.40	1.42	1.44	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42
実施例 17	1.36	1.37	1.37	1.40	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42	1.40	1.42	1.40	1.42	1.44	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42
実施例 18	1.41	1.43	1.43	1.40	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42	1.40	1.42	1.40	1.42	1.44	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42
実施例 19	1.38	1.38	1.38	1.40	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42	1.40	1.42	1.40	1.42	1.44	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42
比較例 1	1.40	1.37	1.37	1.40	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42	1.40	1.42	1.40	1.42	1.44	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42
比較例 2	1.40	1.38	1.38	1.40	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42	1.40	1.42	1.40	1.42	1.44	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42
比較例 3	1.40	1.32	1.32	1.40	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42	1.40	1.42	1.40	1.42	1.44	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42
比較例 4	1.39	1.32	1.32	1.40	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42	1.40	1.42	1.40	1.42	1.44	1.40	1.42	1.40	1.42	1.42

【表8】

【0244】

	常温・常温環境での現像性及び定着性評価										高温・高温環境での現像性評価			
	GP-215					NP-6650					GP-215		NP-6650	
	画像濃度		定着性の評価		定着部材の 付着	画像濃度		定着性の評価		定着部材の 付着	初期		24時間 放置後	
	耐久初期	耐久後	低温定着性	耐H ₂ O性		耐久初期	耐久後	低温定着性	耐H ₂ O性		初期	24時間 放置後	初期	24時間 放置後
実測例 20	1.43	1.45	ランク 4	ランク 5	ランク 5	1.45	1.46	ランク 4	ランク 4	ランク 5	1.43	1.34	1.42	1.34
実測例 21	1.40	1.41	ランク 4	ランク 5	ランク 5	1.42	1.41	ランク 4	ランク 5	ランク 5	1.41	1.31	1.39	1.32
実測例 22	1.38	1.38	ランク 4	ランク 3	ランク 3	1.37	1.38	ランク 4	ランク 4	ランク 4	1.37	1.33	1.36	1.32
実測例 23	1.40	1.41	ランク 4	ランク 4	ランク 4	1.41	1.42	ランク 4	ランク 4	ランク 4	1.35	1.31	1.35	1.36
実測例 24	1.39	1.38	ランク 4	ランク 5	ランク 4	1.39	1.40	ランク 4	ランク 4	ランク 4	1.36	1.32	1.36	1.31
実測例 25	1.42	1.43	ランク 4	ランク 4	ランク 4	1.41	1.41	ランク 4	ランク 4	ランク 5	1.38	1.40	1.37	1.39
実測例 26	1.40	1.42	ランク 4	ランク 4	ランク 4	1.41	1.41	ランク 4	ランク 4	ランク 5	1.37	1.39	1.37	1.38
実測例 27	1.41	1.42	ランク 4	ランク 4	ランク 4	1.43	1.41	ランク 4	ランク 4	ランク 5	1.38	1.39	1.37	1.38
実測例 28	1.41	1.43	ランク 4	ランク 4	ランク 4	1.41	1.40	ランク 4	ランク 4	ランク 5	1.39	1.39	1.36	1.36
実測例 29	1.39	1.39	ランク 4	ランク 4	ランク 4	1.40	1.40	ランク 4	ランク 4	ランク 5	1.36	1.30	1.37	1.26
実測例 30	1.40	1.42	ランク 4	ランク 5	ランク 5	1.41	1.40	ランク 4	ランク 4	ランク 5	1.37	1.33	1.36	1.33
比較例 5	1.38	1.32	ランク 4	ランク 2	ランク 2	1.32	1.30	ランク 4	ランク 2	ランク 5	1.30	1.19	1.31	1.21
比較例 6	1.30	1.32	ランク 4	ランク 4	ランク 2	1.31	1.30	ランク 4	ランク 2	ランク 2	1.27	1.23	1.28	1.13
比較例 7	1.34	1.30	ランク 4	ランク 2	ランク 2	1.31	1.30	ランク 4	ランク 2	ランク 2	1.27	1.23	1.28	1.23
比較例 8	1.20	1.12	ランク 4	ランク 2	ランク 3	1.21	1.20	ランク 4	ランク 2	ランク 3	1.23	1.08	1.24	1.07

【0245】「画像濃度」は、マクベス濃度計（マクベス社製）でSPIフィルターを使用して、直径5mmの円形画像の反射濃度を測定して求めた。

【0246】（GP-215による低温定着性の評価基準）150℃に設定した定着器に画像濃度1.3～1.4のベタ黒画像を通紙して定着し、4.9kPa（50g/cm²）の荷重をかけダスパー（小津産業製）で摺擦したときの濃度低下率で判定する。

ランク5：摺擦による濃度低下率が5%未満

ランク4：摺擦による濃度低下率が10%未満

ランク3：摺擦による濃度低下率が15%未満

ランク2：摺擦による濃度低下率が20%未満

ランク1：摺擦による濃度低下率が20%以上

（NP-6650による低温定着性の評価基準）

定着器の設定温度を180℃とした以外はGP-215による定着テストと同様の条件で行った。

ランク5：摺擦による濃度低下率が5%未満

ランク4：摺擦による濃度低下率が10%未満

ランク3：摺擦による濃度低下率が15%未満
 ランク2：摺擦による濃度低下率が20%未満
 ランク1：摺擦による濃度低下率が20%以上
 (ホットオフセットの評価基準)
 ランク5：まったく発生せず
 ランク4：軽微なオフセット発生するが、実用的には許容できる
 ランク3：目視で容易に判別できるオフセット発生
 ランク2：顕著なオフセット発生
 ランク1：紙がローラーに巻き付く
 (定着器の加熱部材のトナー汚染評価基準)
 ランク5：まったくトナー汚染発見られず
 ランク4：軽微な汚染有るが、実用的には許容できる
 ランク3：目視で容易に判別できる汚染見られる
 ランク2：顕著な汚染見られる
 ランク1：紙の表面、裏面等に汚染トナーが付着する
 【0247】

【発明の効果】本発明は、常温・常湿環境(23℃, 相対湿度60%)ばかりでなく、高温・高湿低環境(30

℃, 相対湿度80%)でも良好な現像性を示し、かつ、熱ロール定着器を使用する中～高速機、あるいは、耐熱フィルムを介した固定発熱ヒーターによる圧着加熱定着方式を使用する中～低速機であっても良好な低温定着性を示し、かつ低温から高温までオフセットによる加熱部材の汚染を生じることのないトナーである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のトナーを現像方法に使用し得る現像剤担持体が組み込まれる現像剤補給系現像装置の一例(規制部材に磁性ブレードを使用)を示す概略図である。

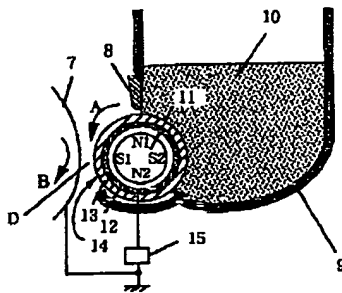
【図2】本発明のトナーを現像方法に使用し得る現像剤担持体が組み込まれる現像剤補給系現像装置の一例(規制部材に弾性ブレードを使用)を示す概略図である。

【図3】本発明のトナーを現像方法に使用し得る現像剤担持体の一部分の断面の概略図である。

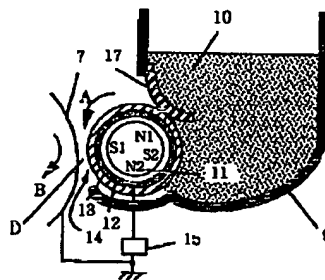
【図4】本発明のトナーを適用し得る画像形成方法の概略的説明図である。

【図5】本発明の画像形成方法に適用し得る定着装置の概略図である。

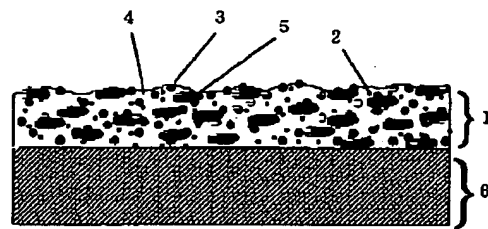
【図1】



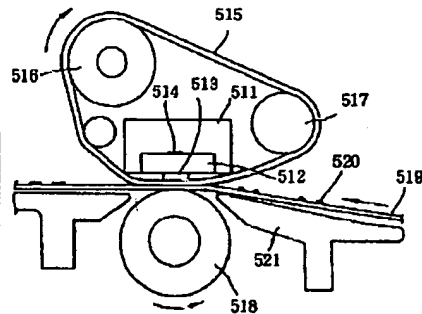
【図2】



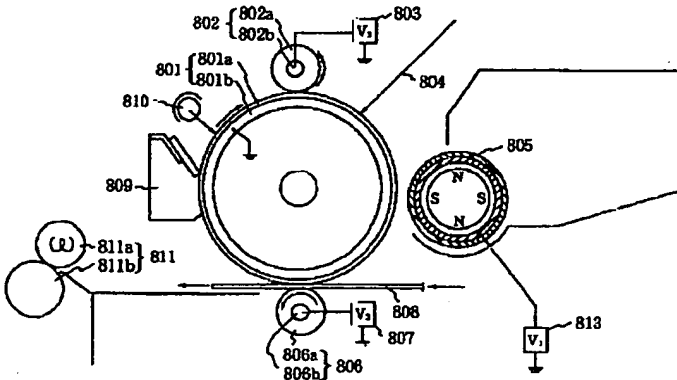
【図3】



【図5】



【図4】



(32) 102-341598 (P2002-341598A)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

(参考)

G 0 3 G 9/08

3 2 1

(72)発明者 柏原 良太
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ
ン株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AA15 CA02 CA08
CA13 CA14 CA25 DA02 EA03
EA05 EA06 EA07 EA10